

# 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. E. Schumacher, Bern  
Prof. Dr. A. von Zelewsky, Fribourg

**Redaktoren / Rédacteurs / Editors**

Forschung, Wissenschaft, Bücher:

Prof. Dr. Hans Nitschmann  
Institut für organische Chemie  
Freiestrasse 3  
CH-3012 Bern  
Telefon (031) 65 43 74 und 65 43 11

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) 242 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  
CH-4533 Riedholz, Tel. (065) 22 06 86

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

BAG Brunner Verlag AG  
Stauffacherstrasse 5, Postfach  
CH-8036 Zürich, Tel. (01) 242 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. 79.—  
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 89.—

**Einzelnummer / Le fascicule seul / Single Issue**  
sFr. 8.50

Für Verbandsmitglieder ist der Abonnementspreis  
im Mitgliederbeitrag inbegriffen

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 referencies



## Übersichtsarbeiten Comptes rendus Review Articles

Forschung Wissenschaft

Ahlbrecht H. 3-Metallierte Enamine als Homoenolate – Eine neue Entwicklung in der Enaminchemie	391
Bühler B., Covelli B. und Widmer F. Eine einfache Rechenmethode zur Bestimmung der Hydrodynamik eines Sprühturmes	307
Büttiker R. Erzeugung von Suspensionstropfen gleicher Grösse und deren Trocknung zu einheitlichem Granulat	301
Clerc J.T. Computerunterstützte Spektreninterpretation für die Strukturaufklärung organischer Verbindungen	353
Covelli B. und Widmer F. Verweilzeit in Dünnschichtapparaten	317
Covelli B., Dreier J. und Herren E. Vorschlag zur Berechnung beheizter kriechender Fallfilme	321
Durisch W., Buck A. und Luder J. Der Gleichgewichtsdruck des Systems CO <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O bei Harnstoffsynthese Bedingungen	296
Grob K. und G. Ein neues Herstellungsverfahren für Glaskapillarsäulen	175
Gutmann V. Ion Pairing and Outer Sphere Effect	1
Gutmann V., Plattner E. and Resch G. Structural Considerations about Liquid Water and Aqueous Solutions	431
Labhart H. Photochemische Primärprozesse in Lösung	89
Lemann M. und Widmer F. Einfluss von Kondensationseffekten auf die Staubabscheidung	325
Marincek B. Herstellungsmöglichkeiten metallischer Werkstoffe (besonders der Stähle) mit sehr engen Eigenschaften-Toleranzen	41
Müller P. Der Mechanismus der Alkoholoxidation durch Chromsäure	209
Osman M.A. Flüssigkristalle und ihre Anwendungen	253
Rowe P.N. Bubbling Gas Fluidised As Chemical Reactors	469
Taube M. Chemie im interstellaren Raum	131
Trouilhet Y. und Widmer F. Wärmeaustausch an Nicht-Newtonschen Flüssigkeiten in Apparaten mit rotierenden Elementen	312
Wentrup C. Flash Pyrolysis – Synthetic and Mechanistic Aspects	258
Willi A.V. Der Übergangszustand der bimolekularen Eliminierung (E2-Reaktion) aufgrund neuerer kinetischer Isotopeneffektstudien	93

# Forschung, Wissenschaft

## Ion Pairing and Outer Sphere Effect\*

Viktor Gutmann\*\*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Wien, Austria

### Summary

Ion-ion and ion-solvent interactions are presented from the point of view of the donor-acceptor concept. The solvent donor properties are characterised by the donor number and the solvent acceptor properties by the acceptor number. Formation of ions is considered as a substitution reaction. It is suggested to apply the terms "ion-pair" and "ion-association" only as long as the ions retain essentially their structural identities. Various processes hitherto referred to ion pairing or ion association are re-interpreted in terms of "outer-sphere"-complexation. The outer-sphere effects are formulated for the changes in inner-sphere bond distances. They are applied to various ion-ion interactions, such as  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ . The inconsistencies of the "contact ion pair"-concept are demonstrated including its application to phenomena involving hydrogen bonding. A simplified reaction scheme based on the donor-acceptor concept is presented for ion-ion as well as for ion-solvent interactions.

### List of abbreviations and symbols

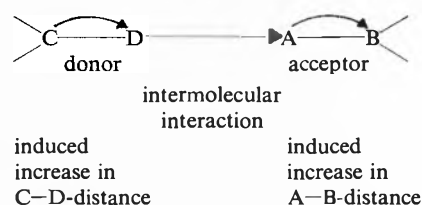
AC	Acetone	Et	Ethyl
Acc	Acceptor	Fl	9-Fluorene
AN	Acceptor Number	HMPA	Hexamethylphosphoric triamide
An	Acetonitrile	$\mu$	Dipol Moment
B	Base	Me	Methyl
Bu	Butyl	NB	Nitrobenzene
D	Donor	PDC	Propanediol-1,2-carbonate
DMA	Dimethylacetamide	py	Pyridine
DME	Dimethoxyethane	Pr	Propyl
DMF	Dimethylformamide	S	Solvent
DMSO	Dimethylsulfoxide	sv	solvated
DN	Donor Number	TBAP	Tetrabutylammonium perchlorate
$E_{1/2}$	Polarographic Half wave potential	TEAP	Tetraethylammonium perchlorate
$\epsilon$	Dielectric Constant	THF	Tetrahydrofuran
en	Ethylene diamine	TMS	Tetramethylene sulfone
EPA	Electron pair acceptor		
EPD	Electron pair donor		
ES	Ethylene sulfite		

### 1. Ionization, Free Ions and Ion Pairs

The concept of ion pairs has been introduced 50 years ago by Bjerrum [1] in order to account for conductivities of electrolyte solutions lower than expected from the electrostatic theory. The ionic species are surrounded by tight solvation shells, which are hardly affected by

the formation of the ion pairs, as these are weakly connected and can be separated by increasing the dielectric constant of the medium. The associated species are also termed "solvent-separated ion pairs [2] in order to distinguish from "contact ion pairs", which do not meet the phenomenological criteria mentioned above, as considerable changes in the charge density distributions are taking place in the course of their formation. An ion may be defined as an atom or a molecule which carries either positive or negative charges. The term ion will be applied to any such species as long as interionic interactions do not alter the structure significantly; e.g. the charged entity can be considered as retaining its identity in "ion-association".

According to the extended donor-acceptor concept an intermolecular interaction is expected to lead to an increase in bond length of the bonds adjacent to the area of intermolecular attack [3]. Within a given system the induced increase in intramolecular bond length is a function of the intermolecular distance established:



The extent of the intermolecular interaction may be characterised by the  $\Delta G$ -value for the interaction. The increase in bond distances is also reflected in characteristic changes in spectroscopic properties, as well as in chemical behaviour, such as redox or kinetic properties. The intermolecular interaction depends both on the nucleophilic and the electrophilic properties of the reactants, which may be characterized by the donor number [4] (or donicity) and the acceptor number [5] respectively. The donor number  $DN$  is defined as the negative  $\Delta H$ -value for the 1:1 interaction of the electron pair donor EPD towards  $\text{SbCl}_5$  in dilute solution of 1,2-dichloroethane [4]:

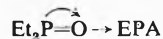
$$DN \equiv -\Delta H_{\text{EPD.SbCl}_5}$$

The acceptor number has been deduced from the  $^{31}\text{P}$

\* Plenary Lecture presented at the Symposium on Ions and Ion Pairs in Non Aqueous Media, 20. May 1976, Leuven/Belgium

\*\* Prof. Dr. V. Gutmann, Institut für Anorganische Chemie der Techn. Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

n.m.r. chemical shift of triethylphosphin oxide in the presence of the electron pair acceptor [5] (EPA):



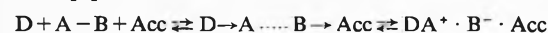
The  $\delta$ -values have been referred to hexane, corrected for the difference in volume susceptibilities and extrapolated to infinite dilution. The chemical shift of the compound  $\text{Et}_3\text{P}=\text{O}-\text{SbCl}_5$  dissolved in 1,2-dichloroethane was taken as 100 and all other  $\delta$ -values converted accordingly.

Table 1: Donicity and Acceptor Number for Selected Solvents

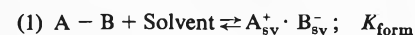
Solvent	DN	AN
Acetic Acid	-	52.9
Acetone (AC)	17.0	12.5
Acetonitrile (An)	14.1	19.3
Acetylchloride	0.7	-
Benzene	-	8.2
Benzonitrile (BN)	11.9	15.5
Benzoylchloride	2.3	-
Carbontetrachloride	-	8.6
Chloroform	-	23.1
Diethylether	19.2	3.9
Dichloroethylenecarbonate	3.2	16.7
Diglyme	≈ 24.0	10.2
Dimethylacetamide (DMA)	27.3	13.6
Dimethylformamide (DMF)	24.0	16.0
Dimethylsulfoxide (DMSO)	29.8	19.3
Dioxane	14.8	10.8
Ethanol	19.0	37.1
Ethylene Sulfit (ES)	15.3	-
Hexamethylphosphorictriamide (HMPA)	38.8	10.6
Methanol	20.0	41.3
Nitrobenzene	4.4	14.8
Nitromethane	2.7	20.5
Propanol	18.0	33.5
Propylencarbonat (PDC)	15.1	18.3
Pyridin (py)	33.1	14.2
Tetrahydrofuran	20.0	8.0
Tributylphosphate	23.7	-
Water	18	54.8

Unfortunately no values have been made accessible for ionic species, and their coordinating properties may vary considerably in different solvents.

A strong intermolecular interaction may lead to heterolysis of one of the bonds with formation of (solvated) ions [6]:



The formation of solvated ions from a covalent substrate may be represented in a simplified way as follows [6, 7]:



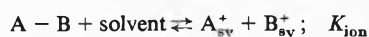
The higher the dielectric constant of the medium, the greater is the chance for separation of the solvated ions: [6, 7]



(1) represents the formation of ion pairs ( $K_{\text{form}}$ ) primarily dependent on the coordinating interactions between solute and solvent and

(2) their dielectric separation into free ions ( $K_{\text{sep}}$ ), which is mainly a function of the dielectric constant of the medium.

The dissociation constant  $K_{\text{diss}}$  for the overall process formulated as



is equal to the product of the equilibrium constants of the constituent equilibria [5]:

$$K_{\text{diss}} = K_{\text{form}} \cdot K_{\text{sep}}$$

In a medium of high dielectric constant, such as water, the concentration of associated ions is negligibly small;  $K_{\text{form}}$  and  $K_{\text{sep}}$  cannot be measured separately. On the other hand, in solvents of low dielectric constant there will be practically no dissociation and the ionized substrate will be present nearly exclusively as associated ions, such as solvent-separated ion pairs. In solvents of medium dielectric constant,  $K_{\text{form}}$  and  $K_{\text{sep}}$  may be determined separately by combination of appropriate experimental techniques [6, 7]. For example, spectrophotometry may be applied in order to obtain the total concentration  $c_{\text{I}}$  of ionized substrate

$$c_{\text{I}} = c_{\text{A}_{\text{sv}}^+} \cdot c_{\text{B}_{\text{sv}}^-} + c_{\text{A}_{\text{sv}}^+}$$

whereas the concentration of free ions  $c_{\text{A}_{\text{sv}}^+}$  may be determined conductometrically. With  $c_0$  denoting the analytical concentration of the solute one obtains [7]:

$$c_0 = c_{\text{AB}} + c_{\text{A}_{\text{sv}}^+} \cdot c_{\text{B}_{\text{sv}}^-} + c_{\text{A}_{\text{sv}}^+} = c_{\text{AB}} + c_{\text{I}}$$

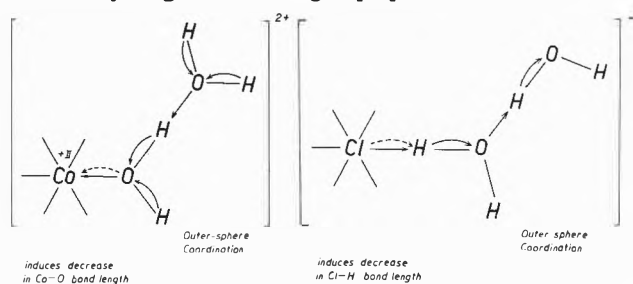
$$K_{\text{form}} = \frac{c_{\text{I}} - c_{\text{A}_{\text{sv}}^+}}{c_{\text{I}} - c_{\text{I}}}; \quad K_{\text{sep}} = \frac{c_{\text{A}_{\text{sv}}^+}^2}{c_{\text{I}} - c_{\text{A}_{\text{sv}}^+}}$$

The situation may be illustrated by comparing the electrolytic dissociation behaviour of lithium halides and tetrabutylammonium halides in PDC ( $DN = 15$ ,  $\epsilon = 65$ ) and HMPA ( $DN = 38.8$ ,  $\epsilon = 30$ ) [8]. The lithium halides are associated in HMPA, although the comparison of the dielectric constants would suggest opposite behaviour. HMPA is strongly coordinated to the  $\text{Li}^+$ -ion and hence lithium halides are completely ionized with formation of tightly solvated cations, while in PDC (lower donor properties) lithium halides are incompletely ionized and partly present as un-ionized species [8] (to which more recently the term "contact-ion pair" is applied). These are in equilibrium with free ions, since due to the high solvent dielectric constant all associated ions are dissociated. Unlike lithium halides, tetrabutylammonium halides are fully dissociated in PDC, while they are associated in HMPA and this is in agreement with simple electrostatic considerations [8].

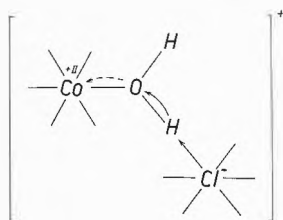
## 2. Outer-sphere Complexes

Werner [9] has introduced the concept of outer-sphere complex formation for the interactions of coordinatively saturated complex ions with further ligands [10]. The donor-acceptor approach describes the formation of outer-sphere solvation in the following way [3, 11]:

Coordination of water molecules in the inner-sphere of a cation leads to an increase in O—H-bond length and hence to an increase in acidity of the hydrogen atoms. "Free" water molecules interact preferentially with the latter providing electrons from the oxygen atoms. In this way an additional transfer of negative charge towards the coordination center is effectuated by which the inner-sphere coordinate bond length is decreased: *Outer-sphere coordination leads to decreasing inner-sphere bond lengths.* Anions are hydrated by means of inner-sphere hydrogen bonds. The charge transfer from the anion to the oxygen atom of the coordinated water molecule leads to an increase in basicity, which favours outer-sphere coordination. In this way additional charge is removed from the anionic coordination center [12] with decrease in inner-sphere anion—hydrogen bond length [11].



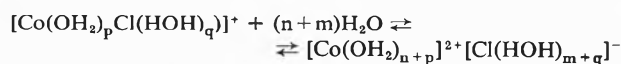
By increasing the solute concentration the hydration layers are partly removed *and* the hydration layers may be penetrated by ions of opposite charges, for example



This reaction may be considered as displacement of solvent molecules by partly desolvated ions in the outer-sphere solvation layers.

This type of species is frequently considered a solvent separated ion pair [13, 14], although it differs remarkably in properties from those of the former species. Differences are found in spectroscopic, in redox and kinetic properties as well as in dissociation behaviour. While the former are separated by increasing the dielectric constant of the medium, the latter remain combined under these conditions. As the ions have lost their identity by this process, it appears advisable to avoid the term "ion pair" or "ion association" and to denote this species as an outer-sphere complex involving ions of opposite charges.

The reaction



is formally analogous to the ionization of any other covalent substrate.

Thus, the association constants of  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$  in different solvents [15] represent the formation constants of the outer-sphere complexes, rather than those of ion pairs as there are no relations between "association constant" and solvent dielectric constants or the dipole moments. Instead they depend both on the donor and the acceptor properties of the solvent. In the process



solvent molecules coordinated in the outer-sphere of the complex ion are to be replaced by a chloride ion. The smaller the solvent donicity, the greater is the ease of its replacement. In order to compete successfully with the donor solvent molecules, the donor properties of the solvated chloride ions should be stronger. As they are decreased by increasing solvation, this replacement is supported by decreasing solvent acceptor number [16]. Hence the formation constant of  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  is greater the smaller both the donicity and the acceptor number of the solvent:

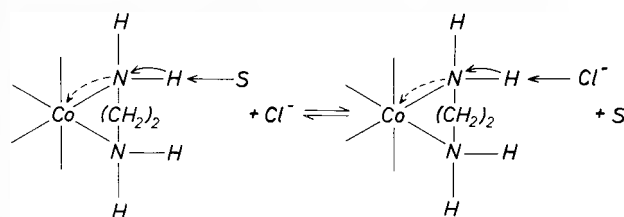
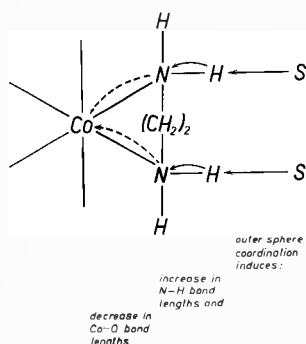


Table 2: Formation constants for the one-to-one outer-sphere complex between  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  and  $\text{Cl}^-$  [15]

Solvent	$K_{\text{form}}$ [mol <sup>-1</sup> · l <sup>1</sup> ]	DN	AN	$\epsilon$	$\mu$ [Debye]
Methanol	150	19,0	41,3	32,6	1,71
DMSO	400	29,8	19,3	46,68	3,90
DMF	8000	26,6	16,0	36,71	3,86
DMA	20000	27,8	13,6	37,78	3,81
TMS	42000	14,8	19,0	43,3	4,81

The increase of the association constants (table 2) in the order methanol, DMSO, DMF and DMA primarily reflects the decreasing electrophilic solvent properties. If MeOH had a higher DN,  $K_{\text{form}}$  would be even smaller. The high value of the association constant in TMS is mainly due to its low donicity which facilitates substitution outer-sphere coordinated solvent molecules by the strongly coordinating chloride ion.

The outer-sphere effect to cations has been convincingly demonstrated by the results of polarographic measurements on  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  in solvents of different donicity [17]: increasing donicity was found to shift the half-wave potential to more negative values (table 3): Increasing stability of the outer-sphere complex is due to the electron donation from the outer-sphere solvent molecules to the redoxactive coordination center:

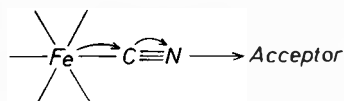


In this way the oxidizing properties of the Co(III)-species are lowered to a greater extent than the reducing properties are increased in the Co-(II)-species.

Table 3: Polarographic half wave potentials of  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{ClO}_4]_3$  in different solvents

Solvent	$E_{1/2}$ [V]	DN	$\epsilon$
NM	+ 0.61	2.7	35.9
BN	+ 0.44	11.9	25.2
AN	+ 0.46	14.1	38.0
Acetone	+ 0.23	17.0	20.7
DMF	+ 0.18	26.6	36.1
DMSO	+ 0.12	29.8	45.0

The existence of outer-sphere complexation to anions has been clearly demonstrated by recent polarographic measurements: The half wave potentials for the reduction of hexacyanoferrate(III) to hexacyanoferrate(II) in aprotic solvents are shifted to more positive values the greater the acceptor number of the solvent [18].



Since in the reduced state the nitrogen atoms of the coordinated ligands are more basic than in the oxidized state, the former are more strongly stabilized by outer-sphere interaction with a given acceptor and this results in a shift to more positive potential values [18]. It is even more remarkable that in a given solvent the half wave potential is highly influenced by the nature of the cation of the supporting electrolyte. The potential values are significantly different for the tetraethylammonium and for the tetrabutylammonium [19]. This behaviour cannot be explained by electrostatic ion-ion interactions. Instead the tetraalkylammonium ions are considered to compete for coordination at the N-atoms with solvent molecules. The differences in redox potential express the differences in electron transfer from the redox-active center. Since the potentials are found at more positive values for the  $\text{Et}_4\text{N}^+$ , this acts clearly as a stronger acceptor than the  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  ion. This statement is in accordance with the differences in half wave potentials for these two ions in different solvents: In a weak acceptor solvent, such as DMF the

differences are greater than in a strong acceptor solvent such as methanol [19], as replacement of solvent molecules is favoured by increasing acceptor properties of the cation as well as by decrease in acceptor properties of the solvent molecules.

Table 4: Half wave potentials for the reduction  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  in 0.1 M solutions of tetrabutylammoniumperchlorate (TBAP) and tetraethylammonium perchlorate (TEAP) respectively in different solvents at 25 °C

Solvent	$E_{1/2}$ [V]		$\Delta E_{1/2}$ [V]	AN	$\epsilon$
	TEAP	TBAP			
DMF	- 0.31	- 0.61	0,30	16	36,7
AN	- 0.28	- 0.42	0,14	18,9	36,0
DMSO	- 0.27	- 0.39	0,12	19,3	46,7
PDC	- 0.17	- 0.20	0,03	18,3	65,0
NM	- 0.07	- 0.14	0,07	20,5	36,7
EtOH	+ 0.30	+ 0.24	0,06	37,1	24,3
MeOH	+ 0.47	+ 0.38	0,09	41,3	32,6

In this respect it is of interest to note that n.m.r. measurements on solutions of tetramethylammonium salts of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  in water showed contrary to electrostatic expectations, that ion pair formation with the latter was very modest as compared with the former [20]. According to the donor-acceptor concept this is due to the competition of the weakly acidic  $\text{Me}_4\text{N}^+$ -ions with the more strongly acidic water molecules. Since the reduced species binds stronger than the oxidized species, coordination of water molecules in the reduced form prevents coordination of the cations more effectively than in the oxidized form, where the  $\equiv\text{N}-\text{HOH}$  bonds are appreciably weaker.

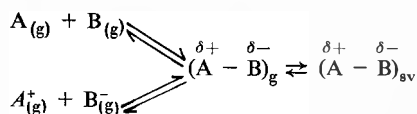
### 3. The Concept of Contact Ion Pairs

It has been unfortunate, that the application of the Debye-Hückel theory to aqueous solutions has tempted organic chemists to think along similar lines: This aim appears to have been supported by the failure to characterise ionization phenomena in organic solvents by a single parameter, such as Kosower's  $Z$ -values [21] Winstein's  $Y$ -values [22] or Dimroth and Reichardt's  $E_T$ -values [23]. The recently presented "Two Parameter Approach" [24] has revealed that these values are fair measures of the electrophilic solvent properties rather than the "solvent polarity" or the "ionizing properties".

Winstein suggested the concept of "contact ion pairs" or "intimate ion pairs" in order to explain the stereochemical course of solvolysis and of electrophilic substitution reactions [25]. Since then the existence of both types of ion pairs has been widely accepted and supported by various experimental results [2, 26-29].

It is evident that the properties of a bond between two atoms do not depend on its mode of formation. For example the properties of the H-F-molecule will not allow a decision whether it has been formed from the

atoms or from hydrogen ion and fluoride ion. Hence solvation in a particular solvent is also independent from its history and it will always lead to an increase in bond distance compared to that in the gaseous state [3]. In such cases it is impossible to distinguish by experiment a solvated contact ion pair from the unionized solvated species [30].



Justice [30a] has pointed out that it is impossible for a contact-ion pair to be stable in a continuum where ions are approximated as unpolarizable hard spheres. There are only a few borderline cases to which this approximation is justified and for these the term "contact-ion pair" may be retained, e.g. where the "sphere in continuum model" can be applied, and where the unsolvated ions do not lose their identities in forming non-conducting entities. Examples are  $[Bu_4]^+[BPh_4]^-$  in water or KF in benzene in the presence of a crown-ether.

In all other cases a contact ion pair is indistinguishable from the unionized species and the formation of solvated ions is not a function of the dielectric constant, but rather of the coordinating solvent properties [24], which may be characterized by empirical parameters, namely the *DN* for the nucleophilic and the *AN* for the electrophilic properties [5, 24].

In alkali metal-fluorenyl compounds the extent of ionization depends on the acidic properties of the alkali metal ion and the solvent donicity rather than on the solvent dielectric constant [2] (table 5).

Table 5: Amount of solvent-separated ion pairs (+ free ions) of alkali metal salts of 9-fluorene (Fl) in various EPD-solvents at 25°

Solvent	% Solvent-separated ion pairs (+ free ions)				
	<i>DN</i>	$\epsilon$	Li <sup>+</sup> Fl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> Fl <sup>-</sup>	Cs <sup>+</sup> Fl <sup>-</sup>
dioxane	15	2.2	0	0	-
toluene	0.1	2.4	0	-	-
2-Me THF	20	6.3	25	0	-
THF	20.0	7.6	75	5	0
DME	20	7.2	100	95	0
DMSO	29.8	45.0	100	100	-
pyridine	33.1	12.3	100	100	-

The lithium compounds are more readily ionized than the other alkali metal compounds, the ionization being enhanced by increase in solvent donicity (table 5).

Structural evidence reveals that in the solid lithium fluorenyl THF-adduct the carbanionic electron pair is bonded to the lithium despite the delocalization of the aromatic system [31]. The ionization of naphthalene sodium is drastically decreased by changing from DME (*DN* ≈ 24) to THF (*DN* ≈ 15) [32-34].

The variations in IR-bond frequency on changing the anion, as observed in THF [35, 36] and acetone [37] cannot be ascribed to the rather low dielectric constants of these solvents, but they are due to their moderate solvating powers. In a strong donor solvent such as DMSO [38, 39] or pyridine [40] the frequencies are nearly independent from the anion. Nearly constant frequencies independent from the anion are found for Li-salts in mixtures of benzene and dimethylsulfoxide, ranging in dielectric constant from 7 to 46, as lithium ions are preferentially coordinated by DMSO-molecules [39, 41] irrespective the dielectric constant of the medium.

Likewise in a solution of lithium fluorenyl in mixtures of acetone and nitromethane [37] the lithium ion is preferentially solvated by acetone. Raman and NMR results, which were interpreted by means of the concept of contact ion pairs at low acetone content are consistent with the presence of the unionized lithium compound.

A very remarkable relationship exists between solvent donicity and chemical shift of the <sup>23</sup>Na nucleus in solutions of sodium perchlorate in various donor solvents [42, 43]. The influence of the concentration of iodide ions—interpreted as contact ion pairs—is due to outer-sphere coordination of Na<sub>sv</sub><sup>+</sup> by iodide ions. It has been mentioned that the limiting case of the existence of "contact ion pairs" may be found in salts of hardly solvated ions in media of medium or low dielectric constant. Table 6 shows that this concept cannot be applied to tetraalkylammonium halides in solvents of well-developed acceptor properties [16].

Table 6: Ion-pair association constants of tetraalkylammonium halides

Solvent	MeOH [44]	EtOH [45]	Prop. [45]	CH <sub>3</sub> CN [46-48]	DMF [49]	NB [50, 51]
$\epsilon$	32,62	24,33	20,45	36,02	36,71	34,69
$\mu$ [Debye]	1,70	1,70	1,66	3,96	3,86	4,03
Me <sub>4</sub> NCl	7	122	456	56		
Me <sub>4</sub> NBr	14	146	638	46	37	
Me <sub>4</sub> NI	18			19	14	
Et <sub>4</sub> NCl						80
Et <sub>4</sub> NBr	10	99	373		16	62
Et <sub>4</sub> NI		133	466	8	12	29
Pr <sub>4</sub> NCl						
Pr <sub>4</sub> NBr	6	78	270	4	12	
Pr <sub>4</sub> NI	17	120	391	5	8	
Bu <sub>4</sub> NCl		39	149			
Bu <sub>4</sub> NBr	3	75	266	2		56
Bu <sub>4</sub> NI	16	123	415	3	8	27

For these compounds specific solute-solvent interactions are restricted to those between anion and solvent. The association constants of the halides in the alcohols decrease in the order I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> contrary to expectations from the electrostatic theory. (The Born solvation energies cannot be made responsible

for this trend, as the reverse trend is found in solvents of higher dielectric constant, namely in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , NB and DMF). The behaviour in the alcohols is readily explained by increasing solvation by H-bonding in the order  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$ . In aprotic solvents the gas phase stability order is retained at least for salts with small tetraalkylammonium ions [16].

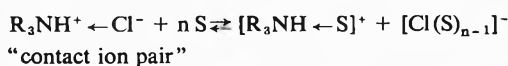
#### 4. Interactions Involving Hydrogen Bonding

The elementary electrostatic description of hydrogen bonding is rather unsatisfactory [52]. Relevant structural questions such as that of the energetically most favourable arrangement of molecules in aggregates or that of the stereochemistry of hydrogen bridges have been shown to be answered successfully in a semi-quantitative way by the LCAO-MO methods [52]. The comparison of the results of ab initio and of semi-empirical LCAO-MO-calculations suggests that the CNDO/2 procedure can provide a qualitatively correct presentation of hydrogen bonding, which is in accordance with the donor-acceptor concept.

For example in nitrobenzene tetrabutylammonium picrate is present as unassociated ions [53], while for the tributylammonium salt in the same solvent the association constant is 526. This is due to the presence of a hydrogen atom in the latter salt hence capable to hydrogen bonding to the anion. Likewise the formation of carbanions by deprotonation of an acid can be considered as due to stabilization of the hydrogen ion by coordination of the base [26]:



Recent evidence on the substitution equilibria of quinuclidine hydrochloride and n-butylamine hydrochloride rejects the concept of contact ion pairing [54]. In these cations the hydrogen atom bonded to the nitrogen is sufficiently acidic to undergo hydrogen bonding not only with the chloride ion, but also with solvent molecules. The replacement reaction



involves the destruction of the “contact ion pair” with formation of a hydrogen bond with a neutral solvent molecule [54]. The extent of this replacement reaction is not a function of the dielectric constant or of the dipole moment of the medium, but it is dependent on both the donor- and acceptor properties of the solvent molecules: The greater the solvent donicity, the more readily is the chloride ion replaced by the solvent molecules; the greater the acceptor number, the greater is the stability of the solvated chloride ion and the smaller its ability to form the ionized species (the “contact ion pair”) (table 7).

Likewise the dissociation constant of triethylammonium picrate is 40 times greater in acetonitrile ( $DN = 14.1$ ) than in nitrobenzene ( $DN = 4.4$ ) [55].

Table 7: Ionization Constants  $K_{\text{Ion}}$  of quinuclidinium chloride (QHCl) and of n-butylammonium chloride ( $\text{Bu}_4\text{NH}_3\text{Cl}$ ) in different solvents

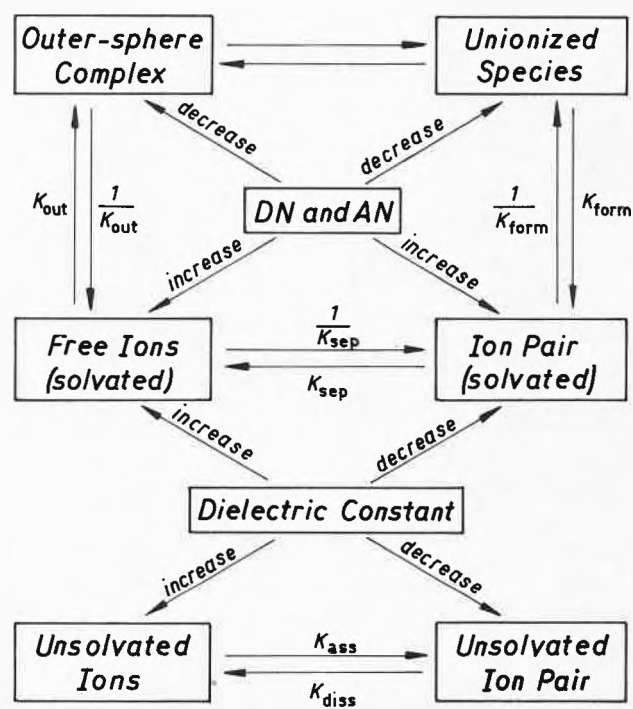
Solvent	$K_{\text{Ion}}$ QHCl	$\text{BuNH}_3\text{Cl}$	DN	AN	$\epsilon$ (25°C)	$\mu$ [D]
DMSO	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	29.8	19.3	46.7	3.9
DMA	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	27.8	13.6	37.8	3.8
DMF	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	26.6	16.0	36.7	3.9
PDC	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	15.1	18.3	65.0	5.0
AN	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	14.1	19.3	36.0	4.0
NM	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	2.7	20.5	36.7	3.6
NB	$\leq 10^{-6}$		4.4	14.8	34.7	4.0

#### 5. Conclusions

At present the term “association constant” is applied to entirely different equilibria involving different types of species, namely (1) to the union of free solvated ions, to give solvent-separated ion pairs, (2) outer-sphere complexes from free solvated ions, (3) unionized species from the free solvated ions and (4) unsolvated ion pairs from free unsolvated ions. The following terminology is based on experimental criteria and it has the advantage of allowing the correlation and rationalization of scientific facts in a logical system.

The term “ion pair” should be applied whenever the free ions retain their structural identity in ion-pairing processes. This is usually the case for solvent separated ion-pairs, but also in the limiting case of a “contact ion pair”, e.g. the association of unsolvated (complex) ions, such as  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+ [\text{BPh}_4]^-$ .

By adopting these definitions the following reaction scheme is obtained:



It is apparent that the presented scheme is an attempt of an oversimplified systematization, in that it ignores the existence of an astonishingly great number of different species and equilibria in each system, which can be seen from the fact that the spectrum of relaxation times within a solution is widened by increase in solute concentration [56]. Despite these shortcomings this concept may serve the qualitative understanding and hence the re-interpretation of various experimental results. In addition many semiquantitative relationships are provided by applying the phenomenological parameters, which have been emphasized elsewhere. It may appear strange that the question of the interpretation of the bonding forces involved in the different types of species and of interactions has not been raised. It is one of the great advantages of the extended donor-acceptor concept, that it can be applied to various types of molecular interactions [3], as it is solely based on phenomenological grounds and on measurable properties. There is no reason to raise this question as a prerequisite for a scientific discussion and indeed it is not required for the presented rationalization and visualization of hitherto unrelated phenomena.

Thanks are due to the Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich for financial support of the relevant research project.

#### References

- 1 *N. Bjerrum*: Kgl. Danske Vidensk. math.-fysike Medd. 9 (1926) 7.
- 2 *T. E. Hogen-Esch* and *J. Smid*: J. Amer. Chem. Soc. 88, 307 (1966) 318.
- 3 *V. Gutmann*: Coord. Chem. Revs. 15, 207 (1975) – 18 (1976) 225.
- 4 *V. Gutmann*: "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer-Verlag, Wien/New York 1968.
- 5 *U. Mayer*, *V. Gutmann* and *W. Gerger*: Mh. Chem. 106 (1976) 1235.
- 6 *V. Gutmann*: Angew. Chem. 82, 858 (1970), Int. Ed. 9 (1970) 843.
- 7 *U. Mayer* and *V. Gutmann*: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 17 (1975) 189.
- 8 *U. Mayer*, *V. Gutmann* and *A. Lodzinska*: Mh. Chem. 104 (1973) 1045.
- 9 *A. Werner*: «Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie», 3. Aufl., Vieweg Sohn, Braunschweig 1913.
- 10 *M. T. Beck*: Coord. Chem. Revs. 3 (1968) 9.
- 11 *V. Gutmann* and *R. Schmid*: Coord. Chem. Revs. 12 (1974) 263.
- 12 *V. Gutmann*: «Chemische Funktionslehre», Springer-Verlag, Wien/New York 1971.
- 13 *E. Schaschel* and *M. C. Day*: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 503.
- 14 *C. N. Hammonds* and *M. C. Day*: J. Phys. Chem. 73 (1969) 1151.
- 15 *W. R. Fitzgerald*, *A. J. Parker* and *D. W. Watts*: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 5744.
- 16 *U. Mayer*: Coord. Chem. Revs., to be published in Vol. 21.
- 17 *U. Mayer*, *W. Gerger* and *V. Gutmann*: Mh. Chem. in press.
- 18 *V. Gutmann*, *G. Gritzner* and *K. Danksagmüller*: Inorg. Chim. Acta 17 (1976) 81.
- 19 *G. Gritzner*, *K. Danksagmüller* and *V. Gutmann*: J. Electroanal. Chem. 72 (1976) 177.
- 20 *D. W. Larsen*: J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 2920.
- 21 *E. M. Kosower*: J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 5700, 80 (1958) 3253.
- 22 *E. Grunwald* and *S. Winstein*: J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 846.
- 23 *K. Dimroth*, *C. Reichardt*, *T. Siepmann* and *F. Bohlmann*: Ann. Chem. 661 (1963) 1.
- 24 *V. Gutmann*: Electrochim. Acta 21 (1976) 661.
- 25 *S. Winstein*, *E. Clippinger*, *A. H. Fainberg* and *G. C. Robinson*: J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 2597.
- 26 *D. J. Cram*: "Fundamentals of Carbanion Chemistry" Academic Press, New York, London 1965.
- 27 *W. Winstein* and *G. C. Robinson*: J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 169.
- 28 *D. J. Cram*, *J. L. Mateos*, *F. Hauck*, *A. Langmann*, *K. R. Kopecky*, *W. D. Nielsen* and *J. Allinger*: J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 5774.
- 29 *M. Szwarc*: "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions", John Wiley & Sons, 1972.
- 30 *U. Mayer* and *V. Gutmann*: Structure and Bonding 12 (1972) 113.
- 30a *J. C. Justice* and *M. C. Justice*: Symp. on Ions and Ion Pairs in Non-Aqueous Media, Leuven 1976.
- 31 *J. A. Dixon*, *P. A. Gwinner* and *D. C. Lini*: J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 3276.
- 32 *P. J. Zandstra* and *S. I. Weissman*: J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 4408.
- 33 *M. Szwarc*: "Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes", Interscience 1968.
- 34 *D. N. Bhattacharya*, *C. L. Lee*, *J. Smid* and *M. Szwarc*: J. Phys. Chem. 69 (1963) 612.
- 35 *W. F. Edgell*, *A. T. Watts*, *J. Lyford* and *W. Risen*: J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 1815.
- 36 *W. F. Edgell*, *J. Lyford*, *W. Wright*, *W. Risen* and *A. T. Watts*: J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 2240.
- 37 *M. K. Wong*, *W. J. McKinney* and *A. I. Popov*: J. Phys. Chem. 75 (1971) 56.
- 38 *B. W. Maxey* and *A. I. Popov*: J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 2230.
- 39 *B. W. Maxey*, *A. I. Popov*: J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 20.
- 40 *W. J. McKinney* and *A. I. Popov*: J. Phys. Chem. 74 (1970) 535.
- 41 *J. L. Wuepper* and *A. I. Popov*: J. Am. Chem. Soc. 74 (1970) 535.
- 42 *R. H. Erlich*, *E. Roach* and *A. I. Popov*: J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 4989.
- 43 *R. H. Erlich* and *A. I. Popov*: J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 5620.
- 44 *R. L. Kay*, *C. Zawoyski* and *D. F. Evans*: J. Phys. Chem. 69 (1965) 4208.
- 45 *D. F. Evans* and *P. Gardam*: J. Phys. Chem. 72 (1968) 3281.
- 46 *D. F. Evans*, *C. Zawoyski* and *R. L. Kay*: J. Phys. Chem. 69 (1965) 3878.
- 47 *A. I. Popov* and *N. E. Skelly*: J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 5309.
- 48 *G. Kortüm*, *S. D. Gokhale* and *H. Wilski*: Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 4 (1955) 286.
- 49 *P. G. Sears*, *E. D. Wilhoit* and *L. R. Dawson*: J. Phys. Chem. 59 (1955) 373.
- 50 *C. R. Witschonke* and *C. A. Kraus*: J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 2472.
- 51 *E. Hirsch* and *R. M. Fuoss*: J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 1018.
- 52 *P. Schuster*: Z. Chem. 13 (1973) 41.
- 53 *C. R. Witschonke* and *C. A. Kraus*: J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2472.
- 54 *U. Mayer*, *K. Kösters* and *V. Gutmann*: Mh. Chem. in press.
- 55 *P. L. Huyskens*: Symp. on Ions and Ion Pairs in Non Aqueous Media, Leuven 1976.
- 56 *J. Barthel*: Private Communication.

## 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.

### Chimie Organique – Etudes Stéréochimiques. XIII [1]. Réactions de bromolactonisation en série résinique \*

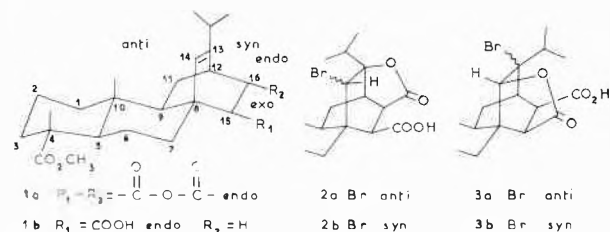
C. Maciejewski et B. Gastambide \*\*

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Reims (France)

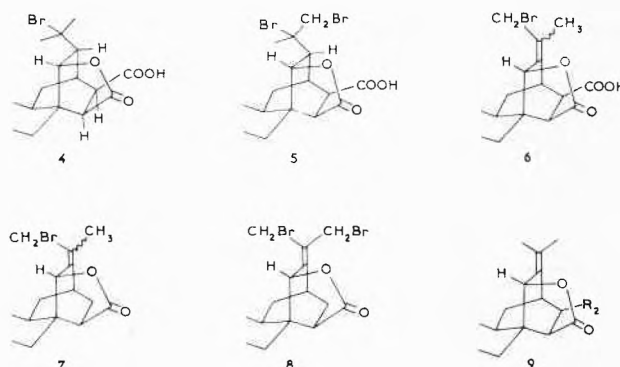
#### Summary

By bromolactonisation of some Diels-Alder adducts in basic or acid media, the expected *trans* or *cis* products were generally not obtained. The structure of the isolated compounds is elucidated by means of their spectra.

La double liaison des adduits **1** de Diels-Alder, obtenus à partir des esters résiniques et divers diénophiles, est encombrée stériquement. L'attaque de cette double liaison par un peracide du côté de la face *anti* ne semble pas s'effectuer [2-4]. D'autre part, les époxydes *syn* issus des composés **1** ne donnent pas d'ouverture *trans* par hydrolyse acido-catalysée [5]: en effet, préférentiellement à une attaque nucléophile *anti*, il se forme, lorsque cela est possible, des hydroxy- $\gamma$ -lactones de configuration *cis* issues d'une participation intramoléculaire des substituants  $R_1$  ou  $R_2$ . Au vu de ces résultats, nous avons essayé, dans le présent travail, de mettre en évidence la formation, par des réactions de bromolactonisation, des composés tels que **2b** et **3b** ayant cette même configuration *cis*.



L'anhydride **1a** en solution dans le dioxanne, traité par un excès de brome, en présence de carbonate monosodique aqueux, conduit principalement à des lactones monobromées **4** (Rdt 55%) et dibromée **5** (Rdt 15%). Ces lactones diffèrent par leurs caractéristiques de celle **2a** ou **3a** obtenue par *Zalkow* [6] et *Huffman* [7], qui ont effectué la bromolactonisation sans tiers solvant, sur un composé initial possédant un carboxyle en C(4) et non un groupement méthoxy-carbonyle. La structure des bromolactones **4** et **5** isolées ici est proposée en interprétant leurs caractéristiques spectrales. Le spectre IR ( $CHCl_3$ ) du composé **4** présente une



bande d'absorption à  $1795\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'une  $\gamma$ -olide. Le spectre de RMN (60 MHz;  $CDCl_3$ ;  $\delta$ ; TMS) comprend des signaux à 1,78 et 1,86 ppm correspondant à six protons qui pourraient éventuellement être attribués à un isopropylidène; cependant la présence d'un tel groupement blinderait le méthyle angulaire en C(10) avec apparition d'un signal compris entre 0,70 et 0,80 ppm [8]. Or, sur le spectre de RMN étudié ici, en partant du TMS, les premiers singulets rencontrés sont situés à 1,21 et 1,26 ppm et attribués aux méthyles  $CH_3-C(4)$  et  $CH_3-C(10)$ . Le déblindage important subit par le méthyle angulaire et par les méthyles responsables des signaux à 1,78 et 1,86 ppm résulte donc de la proximité d'un atome de brome [9], ce qui implique de plus une position *anti* pour l'isopropyle substitué. D'autre part, en ce qui concerne les protons du système bicyclooctanique, on a pu montrer par double irradiation que H-C(14) et H-C(15) *exo* sont couplés en «M»; de même, il existe un couplage entre H-C(15) et H-C(16), la valeur observée étant normale dans le cas de deux protons situés en position *cis* [8]. On a essayé de démontrer par voie chimique la structure de cette lactone **4**, mais les essais effectués sont demeurés peu concluants: l'action du diazométhane méthanolique conduit, très lentement d'ailleurs, à l'estérification de la fonction carboxyle en C(16), mais donne naissance aussi à des transpositions; de même, l'action de la pyridine à reflux permet d'éliminer le brome, mais entraîne également des modifications de squelette.

Si l'on considère maintenant le composé **5** qui possède également une fonction  $\gamma$ -lactonique, il donne en solu-

\* Reçu le 17 septembre 1976

\*\* Adresser toutes demandes à: Prof. B. Gastambide, Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences, B.P. 347, F-51062 Reims-Cedex

tion pyridinique un spectre de RMN avec des signaux à 1,13 et 1,31 ppm attribués respectivement aux méthyles  $\text{CH}_3\text{-C}(4)$  et  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ . Les singulets situés à 2,05 et 4,38 ppm proviennent du méthyle et du méthylène du groupement  $\text{CH}_3\text{-CBr-CH}_2\text{Br}$ . Quant au système bicyclooctanique, il engendre des couplages identiques à ceux obtenus avec le composé **4**.

Les réactions de bromolactonisation effectuées en milieu légèrement basique ne conduisant pas aux produits espérés, on a traité en milieu acide le composé **1a** par un mélange de N-bromosuccinimide et d'acide sulfurique normal [7]. Les résultats obtenus dépendent des conditions expérimentales utilisées. En opérant avec une solution éthanolique à la température ordinaire, on obtient une lactone monobromée **3a** (Rdt 60%); au contraire, si on effectue la réaction dans le dioxanne à reflux, on isole une olide **6** (Rdt 50%) qui a tendance à s'hydrolyser, le brome étant remplacé par un hydroxyle. Les structures de ces  $\gamma$ -lactones ont été établies en examinant leurs caractéristiques spectrales. Le spectre de RMN du composé **3a** présente pour l'isopropyle deux doublets situés à 1,05 et 1,25 ppm et pour le méthyle angulaire  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$  un signal à 1,04 ppm. Le léger déblindage observé pour ces substituants est en faveur d'une position *anti* pour l'atome de brome, donc d'une configuration *trans* **2a** ou **3a** pour ces bromolactones [2, 5]. D'autre part,  $\text{H-C}(14)$  résonne à 4,63 ppm. Ce déplacement chimique peut correspondre soit à un hydrogène porté par un hétérocycle lactonique, soit à un hydrogène géminé à un atome de brome: cette deuxième éventualité est écartée, du fait qu'un atome de brome en position  $\text{C}(14)$  *anti* créerait une contrainte stérique trop importante et déblinderait considérablement  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ . Pour le composé **6**, on observe en RMN un signal à 0,75 ppm attribué au méthyle angulaire: cette valeur est compatible avec la présence d'un isopropylidène substitué.

La réaction de bromolactonisation effectuée en milieu basique sur l'adduit **1b** conduit à la formation de lactones éthyléniques bromées, peu stables et ayant tendance à s'hydrolyser, pour lesquelles les structures **7** et **8** sont proposées [10].

On peut faire quelques remarques sur la formation des composés obtenus ici. Lors de la bromolactonisation de l'anhydride **1a**, on attend comme produit de réaction, en postulant une addition *trans*, soit **2a** si la fixation de  $\text{Br}^+$  sur la doubleliaison conduit à un carbocation localisé en  $\text{C}(13)$ , soit un mélange de **2a** et **3a** s'il y a formation d'un ion bromonium [11, 12]. Comme on observe ici une lactonisation régiospécifique avec formation d'un groupement olide porté par les carbones  $\text{C}(14)$  et  $\text{C}(15)$ , on peut, semble-t-il, exclure l'existence d'un carbocation en position  $\text{C}(13)$ .

Notons que seul le réactif N-bromosuccinimide - acide sulfurique - éthanol conduit à une bromolactone classique de configuration *trans*; les autres lactones **4**, **5** et **6** possèdent au moins un atome de brome sur le

groupement isopropyle. La formation de ces trois derniers composés est assez délicate à interpréter. Cependant, on peut, comme hypothèse de travail, envisager que ces bromolactones résultent d'une transposition lors de l'halogénéation de la double liaison du composé **1a**, ou du composé intermédiaire **9**, transposition accompagnée éventuellement d'une débromhydratation - bromation.

En conclusion, bien qu'aucune bromolactone de configuration *cis* n'ait été isolée ici, on ne peut exclure la formation intermédiaire d'un tel composé comme précurseur des produits obtenus. Les réactions observées sont certainement dues à la dissymétrie stérique de la double liaison 13(14) résultant en grande partie de la présence du méthyle angulaire.

## Partie expérimentale

### Action du brome en milieu basique sur l'adduit **1a**

A une solution de 5 g de composé **1a** dans 200  $\text{cm}^3$  de dioxanne, on ajoute 500  $\text{cm}^3$  de  $\text{NaHCO}_3$  à 2%, puis on verse goutte à goutte et sous agitation 4  $\text{cm}^3$  de brome à la température ordinaire. Le mélange réactionnel devient jaune et il y a formation d'un précipité visqueux. Au bout de 6 h la phase liquide se décolore; on ajoute alors 1  $\text{cm}^3$  de brome; et on agite une nuit à la température ordinaire. On introduit ensuite un mélange éther-benzène 1/1 pour dissoudre le précipité et le tout est jeté dans de l'eau; l'excès de brome est détruit par du bisulfite de sodium. Après traitements habituels, la phase organique conduit à 6,2 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne de gel de silice 100 mesh, on élue respectivement par le chloroforme et le méthanol:

- Le composé **4** (Rdt 55%), recristallisé dans quatre volumes de méthanol: F 243-245°.  $[\alpha]_D = +55^\circ$  ( $\text{C} = 1,3$  g/100  $\text{cm}^3$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). - IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1795, 1735, 1715. - RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,21, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ ; 1,26, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ ; 1,78 et 1,86, 2 s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{-CBr-CH}_3$ ; 2,35, q,  $\text{JH-C}(15), \text{H-C}(16) = 11$ ,

$\text{JH-C}(15), \text{H-C}(14) = 2, 1$  H,  $\text{H-C}(15)$ ; 2,85, m, 1 H,  $\text{H-C}(12)$ ; 3,15, q,  $\text{JH-C}(16), \text{H-C}(15) = 11$ ,  $\text{JH-C}(16), \text{H-C}(12) = 2, 1$  H,  $\text{H-C}(16)$ ; 5,08, d,  $\text{JH-C}(14), \text{H-C}(15) = 2, 1$  H,  $\text{H-C}(14)$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BrO}_6$	Calc.	C 58,71	H 6,89	Br 15,62%
(511,39)	Tr.	58,59	6,68	15,36%

- Le composé **5** (Rdt 15%), recristallisé dans le minimum de méthanol: F 272-275°.  $[\alpha]_D = 26^\circ$  ( $\text{C} = 2$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). - IR (KBr): 1795, 1750, 1720. - RMN (pyridine): 1,13, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ ; 1,30, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ ; 2,05, s,  $\text{CH}_3\text{-C-Br}$ ; 2,51, q,  $\text{JH-C}(15), \text{H-C}(16) = 10,5$ ,  $\text{JH-C}(15), \text{H-C}(14) = 2, 1$  H,  $\text{H-C}(15)$ ; 3,25, m, 1 H,  $\text{H-C}(12)$ ; 3,15, q,  $\text{JH-C}(16), \text{H-C}(15) = 10,5$ ,  $\text{JH-C}(16), \text{H-C}(12) = 2, 1$  H,  $\text{H-C}(16)$ ; 4,38, s,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ; 5,25, d,  $\text{JH-C}(14), \text{H-C}(15) = 2, 1$  H,  $\text{H-C}(14)$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{BrO}_6$	Calc.	C 50,86	H 5,80	Br 27,07%
(590,29)	Tr.	51,11	6,09	26,78%

### Action de la N-bromosuccinimide en milieu sulfurique sur le composé **1a**

1. A la température ordinaire

On traite 2 g de composé **1a** dissous dans de l'éthanol par 1,35 g de N-bromosuccinimide en présence de 5  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique N. Le mélange laissé sous agitation 48 h à la température ordinaire est jeté ensuite dans de l'eau et extrait trois fois par de l'éther-benzène 1/1. On obtient 2,15 g de produit brut non homogène sur chromatoplaque. Par cristallisation dans le mini-

mum de méthanol, on obtient 65 % de lactone **3a** dont l'échantillon analytique présente les caractéristiques suivantes:  $F = 233-235^\circ$ .

$[\alpha]_D = 9^\circ$  ( $C = 0,95$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). - IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1780, 1735, 1720. - RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,05 et 1,25, 2 d,  $J = 7, 6$  H, isopropyle; 1,04, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ ; 1,20, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ ; 2,50 à 3,00; m, 4 H; 4,63, s,  $\text{H-C}(14)$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BrO}_8$	Cal.	C	58,71	H	6,89	Br	15,62 %
(511,39)	Tr.		58,74		6,94		15,19 %

2. A la température de  $102^\circ$

Le composé **1a** (2 g) est traité à reflux dans 20  $\text{cm}^3$  de dioxanne pendant 6 h par 1,35 g de N-bromosuccinimide en présence de 5  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique N. Après avoir jeté le mélange réactionnel dans de l'eau et extrait trois fois par de l'éther-benzène 1/1, on recueille 1,95 g de produit brut non homogène sur chromatoplaque. Par chromatographie d'éluion sur gel de silice on isole 50 % de lactone **6**, qui a tendance à s'hydrolyser. Recristallisée dans le méthanol:  $F \sim 250^\circ$ . - IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1785, 1755, 1725. - RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,75, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ ; 1,18, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ ; 1,88, s,  $\text{CH}_3\text{-C} =$ ; 3,98, s,  $\text{CH}_2\text{Br-C} =$ ; 5,10, s,  $\text{H-C}(14)$ .

### Bibliographie

- 1 D. Voisin et B. Gastambide: Partie XII., Bull. Soc. Chim. Fr. (1975) 375.
- 2 N. Langlois et B. Gastambide: Bull. Soc. Chim. Fr. (1966) 2966.
- 3 W. Herz et C. Blackstone: J. Org. Chem. 34 (1969) 1257.
- 4 C. Maciejewski et B. Gastambide: Comptes-Rendus, série C (1974) 351.
- 5 C. Maciejewski: Thèse de Doctorat ès Sciences, Reims (1975).
- 6 L. H. Zalkow, R. A. Ford et J. P. Kutney: J. Org. Chem. 27 (1962) 3535.
- 7 R. W. Huffman: Diss. Abstr. B25 (1965) 6232.
- 8 W. A. Ayer, C. E. McDonald et J. B. Stothers: Can. J. Chem. 41 (1963) 1113.
- 9 M. Jackman et S. Sternkell: Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press (1969) 163.
- 10 W. Herz, R. N. Mirrington, H. Young et Y. Y. Lin: J. Org. Chem. 33 (1968) 4210.
- 11 B. Giese: Tetrahedron Letters (1974) 3583.
- 12 B. Giese: Chem. Ber. 107 (1974) 808.

## Über Reaktionen oxygenierter Kobalt(II)-Chelate VIII\*. Stereochemischer Verlauf der Oxygenierung des Tris(2-aminoäthyl)amin-Kobalt(II)-Ions\*\*

Helmut Mäcke und Silvio Fallab\*\*\*

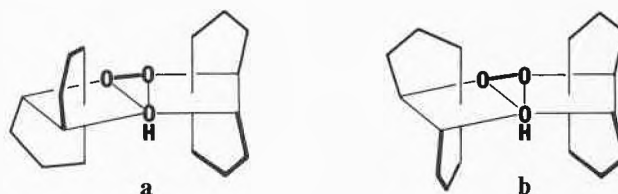
Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

### Summary

Oxygenation of tris(2-aminoethyl) aminocobalt(II) (=  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$ ) in aqueous solution yields a binuclear complex in which, as shown by X-ray diffraction analysis, the tertiary amino groups of the two 4 dentate ligands are both in cis position regarding the peroxo bridge. This stereospecificity can be explained by the existence of an equilibrium of the kind  $\text{Co}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})^{2+} + \text{H}_2\text{O}$  in which the reactivity of the pentacoordinated species is negligible.

Kinetic results indicate that replacement of  $\text{H}_2\text{O}$  in the hexacoordinated  $\text{Co}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  by  $\text{O}_2$  is rate determining in the formation of the oxygen adduct. This substitution must be expected to take place predominantly in the most labile position which, because of the tendency to form a trigonal bipyramidal  $\text{Co}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ , is necessarily cis to the tertiary nitrogen. At pH 8 the second order rate constant for the oxygenation reaction was found to be  $2.8 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $20^\circ$ ,  $\mu = 0.2$ ). Since the hydrolyzed species  $\text{Co}(\text{tren})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^+$  is more active, the observed rate constant increases with pH. At pH 12 it reaches the limiting value of  $10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Die Oxygenierung hexakoordinierter Kobalt(II)-Aminokomplexe mit 2 leicht austauschbaren Liganden wie z. B.  $\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  führt in wässriger Lösung zu binuklearen  $\text{O}_2$ -Addukten, in denen die beiden Co-Zen-



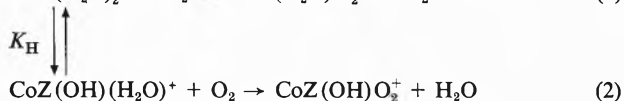
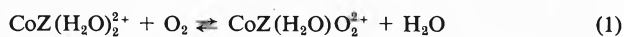
tren starr über die Brückenliganden  $\text{O}_2$  und  $\text{OH}^-$  verknüpft sind. Im Falle von  $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$  sind die zwei schematisch dargestellten Diastereoisomeren **a** und **b** möglich. Die Struktur von **a** wurde kürzlich durch Röntgenbeugungsanalyse aufgeklärt [2]. Bei der Oxygenierung in verdünnter wässriger Lösung bildet sich, wie durch kinetische Experimente gezeigt wurde [3], ein Isomerengemisch. Eine Ausnahme von dieser auch bei anderen ähnlichen Systemen gemachten Beobachtung bildet die Oxygenierung des Kobalt(II)-Chelats von Tris(2-aminoäthyl)amin ( $\text{Co}[\text{tren}]^{2+}$ ), welches  $\text{O}_2$  in stereospezifischer Weise addiert [3]. Von den drei möglichen Isomeren kann stets nur dasjenige nachgewiesen werden, das die tertiären Stickstoffe des Liganden in cis-Stellung zur  $\mu$ -Peroxogruppe enthält [4] (**f**). Theoretisch könnten auch das trans-trans- und das cis-trans-Isomere erwartet werden. Dieses interessante Resultat konnte jetzt mit kinetischen Beobachtungen korreliert und mit

\* VII siehe [1].

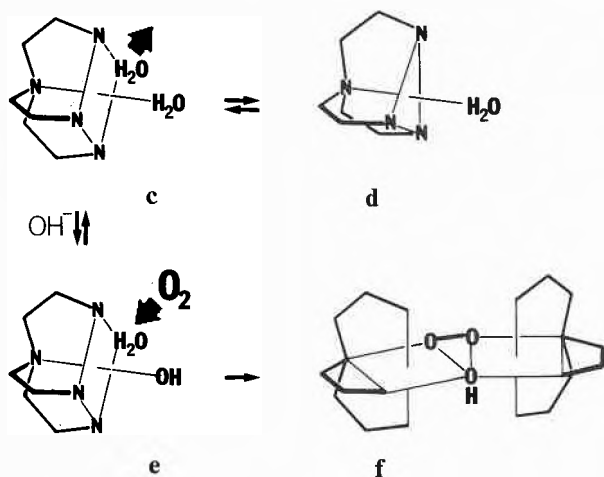
\*\* Eingegangen am 6. November 1976

\*\*\* Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. S. Fallab, Institut für Anorganische Chemie, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel

den strukturellen Besonderheiten von  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  erklärt werden:



Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der  $\text{O}_2$ -Addition an Chelatkationen  $\text{CoZ}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ , in denen Z Chelatbildner mit insgesamt 4 Aminfunktionen repräsentiert, kann die Ligandsubstitution (1) bzw. (2) angesehen werden. Entsprechend dem pH der Reaktionslösung wird  $\text{CoZ}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  hydrolysiert sein.  $K_H$  von hexakoordinierten Kobalt(II)-Aminkomplexen bewegt sich zwischen  $10^{-11}$  und  $10^{-12}$ .  $\text{CoZ}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^+$  ist infolge der labilisierenden Wirkung von  $\text{OH}^-$  auf den Nachbarliganden  $\text{H}_2\text{O}$  gegenüber  $\text{O}_2$  wesentlich reaktiver (2), so dass für die pH-Abhängigkeit der Oxygenierungsgeschwindigkeit ein sigmoider Verlauf resultiert. Im Falle von Z = trien erwies sich Reaktion (2) um einen Faktor 15 rascher als (1). Dieses von Wilkins [5] erstmals postulierte Reaktionsschema ist im Einklang mit eigenen Versuchen mit Kobalt(II)-Chelaten mit 5zähligen Aminen  $\text{CoL}_5(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ . Hier beobachteten wir mit steigendem pH eine Reaktivitätsabnahme.  $\text{CoL}_5\text{OH}^+$  ist gegenüber  $\text{O}_2$  weniger reaktiv, weil  $\text{OH}^-$  die schlechtere Abgangsgruppe ist als  $\text{H}_2\text{O}$ . Damit ist die Vermutung bestätigt, dass der  $\text{H}_2\text{O}$ -Austausch für solche Oxygenierungsreaktionen geschwindigkeitsbestimmend ist.



Die kinetische Verfolgung der stereospezifischen  $\text{O}_2$ -Aufnahme von  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  zeigt nun gewisse Besonderheiten: (i) Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist langsamer als in anderen ähnlichen Systemen. Typische Werte für die Geschwindigkeitskonstante von (1) liegen um  $10^4 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Bei  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  fanden wir bei pH 8  $k = 2.8 \cdot 10^2 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $20^\circ$ ,  $\mu = 0.2$ ). (ii) Die durch Hydrolyse bedingte Reaktivitätszunahme ist re-

lativ gering. Bei pH 12 geht  $k$  gegen einen Grenzwert von etwa  $10^3 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Diese Beobachtungen erklären sich durch die ausgeprägte Tendenz von  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  zur Pentakoordination. Die trigonal bipyramidale Struktur ist durch verschiedene Studien gut dokumentiert [6]. Für die wässrige Lösung muss ein Gleichgewicht von der Art  $\text{c} \rightleftharpoons \text{d}$  angenommen werden. Das Absorptionsspektrum von violetten  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$ -Lösungen weist bei pH 8 im Bereich von 400–800 nm 3 Banden auf: 479 nm ( $\epsilon = 47$ ); 573 (40); 720 (13). Die basische Form ist grün. Die beiden längerwelligen Absorptionsbanden erfahren durch den Ersatz von  $\text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{OH}^-$  eine Rotverschiebung: 464 nm ( $\epsilon = 83$ ); 632 (73); 742 (24). In den beiden, im sichtbaren Bereich liegenden Banden ist eine Aufspaltung angedeutet. Nachweislich hexakoordinierte Kobalt(II)-Aminkomplexe haben um 500 nm eine breite Absorptionsbande geringer Intensität.

Die erwähnte kinetische Charakteristik weist nun darauf hin, dass die pentakoordinierte Partikel d praktisch unreaktiv ist. Oxygenierungsaktiv sind die hexakoordinierten Partikel c und e. Infolge der Ligandgeometrie von tren sind die beiden  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln in c in ungleicher Umgebung. Die  $\text{O}_2$ -Addition dürfte ausschliesslich an der cis-Position (bezüglich der tertiären Aminogruppe) erfolgen, welche durch die zur Pentakoordination führende  $\text{H}_2\text{O}$ -Elimination labilisiert ist. Die Struktur der reaktiveren hydrolysierten Partikel e ist dadurch determiniert, dass die Deprotonierung bevorzugt in trans-Stellung zur tertiären Aminogruppe erfolgen muss. Die Acidifizierung von koordiniertem  $\text{H}_2\text{O}$  ist eine Funktion der Ladung des Zentralatoms und des Bindungsabstandes. Letzterer ist zweifellos grösser in der labilen Position, welche jetzt durch die  $\text{OH}^-$ -Gruppe in der trans-Stellung zusätzlich labilisiert ist.

In hexakoordinierten Kobalt(II)-Komplexen wie dem eingangs erwähnten  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  sind beide koordinierten  $\text{H}_2\text{O}$  gleich acid und gleich labil, daher entsteht hier bei der Oxygenierung ein Isomerenmisch.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2.474-0.75) sowie der Ciba-Geigy AG für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

#### Literaturverzeichnis

- 1 D. Braun-Steinle, H. Mäcke und S. Fallab: Helv. 59 (1976) 2032.
- 2 U. Thewalt und G. Struckmeier: Z. anorg. allg. Chemie 419 (1976) 163.
- 3 M. Zehnder, H. Mäcke und S. Fallab: Helv. 58 (1975) 2306.
- 4 M. Zehnder, U. Thewalt und S. Fallab: Helv. 59 (1976) 2290.
- 5 F. Miller und R. G. Wilkins: J. amer. chem. Soc. 92 (1970) 2687.
- 6 M. Ciampolini und P. Paoletti: Inorg. Chem. 6 (1967) 1261.

## Photo-electron Spectra of Arsenic and Cadmium Selenides, Selenium and Germanium-Arsenic-Selenium Glasses \*

Renata Reisfeld \*\*, A. Bornstein \*\*, H. Berthou and C. K. Jørgensen \*\*\*

Département de Chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève

### Summary

The 1253.6 eV induced photo-electron spectra of solid selenides and red selenium are compared with the industrially used glass  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ . Corresponding to the low Se/Ge ratio, the germanium I values are low, the Auger signals indicate a high Wagner parameter (suggesting strong polarizability) and the sample is conducting.

Recently, the photo-electron spectra of glasses containing germanium, arsenic and lead sulphides were reported [1]. The main motivation was to diminish multi-phonon relaxation of admixed lanthanides by low maximum value of the fundamental vibrations, as known from oxygen-containing glasses formed from germanium and tellurium (IV) [2, 3] and possibly to enhance energy transfer from strongly light-absorbing constituents [4, 5]. Chalkogenide glasses containing oxide, sulphide and selenide have been compared [6] and the vitreous and liquid alloys of arsenic and selenium [7], quaternary germanium-arsenic-selenium glasses containing bivalent zinc, cadmium, barium and lead [8] and ternary Ge-As-Se and Ge-Sb-Se glasses [9] have been investigated. The glass "TI 20" (Texas Instruments)  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  was developed [9] with the purpose of obtaining an almost transparent glass at  $950\text{ cm}^{-1}$  (a sharp line emitted by high-power  $\text{CO}_2$  lasers).

Table 1 gives the photo-electron spectra (measured on the Varian IEE-15 apparatus in Geneva) of this glass, arsenic selenide (obtained by melting [1] the *p.a.* elements in vacuo), cadmium selenide (99.999%, *T. Schuchardt*, Munich) and red selenium precipitated by acid decomposition of an aqueous selenocyanate solu-

tion. With exception of the red selenium presenting a weak asymmetry of the C1s signal (corresponding to the charge-corrected I' being at most 1 eV below the value obtained [3, 10] by adding  $C_{st}$  to the I\* recorded, where  $C_{st}$  is 290 eV minus I\* of the aliphatic hydrocarbon of the one-sided scotch tape (600 P from the 3M company) usually between 286 and 285 eV) it is possible for these samples to identify I' with the sum of  $C_{st}$  and I\* of each signal. This observation agrees well with the low-energy-gap semiconducting properties of the ternary glass [9] and of such selenides in general [7].

The germanium signals of the 3p and 3d shells are situated almost an eV below those of sulphur-containing germanium glasses [1] but it may be noted that the stoichiometric (Se/Ge) ratio 1.67 is well below 2, either corresponding to germanium(II) or Ge-Ge bonds. Using 1253.6 eV photons, the Auger signals produced by initial Ge  $2p_{3/2}$  ionization are unusually strong, and the narrow central peak indicates the final state  $^1G_4$  of the Auger process belonging to a configuration containing [11] the partly filled shell  $3d^8$ . The Auger parameter introduced by Wagner [12] is  $36.45 - 116.4 + 1187 + 1253.6 - 1486.6 = 874.05\text{ eV}$  for  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ , perceptibly higher than 873.7 eV for the thiogermanate glass [1] and 870.4 eV for hexafluorogermanates, but not as high as 875.9 eV for crystalline germanium [12]. The new results confirm Wagner's opinion that the interatomic relaxation effects [13] are, at least, as important as the changes of the combined Hartree + Madelung potential for determining the chemical shift of inner-shell ionization energies,

Table 1: Photo-electron spectra of selenium-containing materials, with ionization energies I' relative to vacuo (as discussed in the text) and  $I'_{\text{eff}}$  of the strongest Auger signal of germanium. Values connected with "&" correspond to two *j*-values of the same *nl*-shell; values separated by a comma refer to non-equivalent oxygen atoms

Chemical composition Semi-quantitative ESCA analysis	$C_{st}$	I' (M <i>nl</i> ) values in eV
$\text{Se}_8$ (red, precipitated) 0.5 O : 1 Se	4.5	Se3p: 173.1 & 167.4; Se 3d: 61.3; O1s: 538.0; M.O.: 11 & 8.5
$\text{As}_2\text{Se}_3$ (0.3 + 0.4)O: 2As: 3Se	4.8	Se3p: 171.4 & 165.8; Se3d: 59.8; As3p: 151.45 & 146.65; As3d: 48.0; O1s: 538.6, 537.0; M.O.: 10.4 & 7.6
CdSe 2O:1Se:1Cd	3.7	Se3p: 171.0 & 165.5; Se3d: 59.8; Cd3d: 417.7 & 411.0; Cd4p: 74.7; Cd4d: 16.9; O1s: 537.0
$\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ (0.15 + 0.15) O: 0.6Ge: 0.4As: 1Se	4.2	Se3p: 171.9 & 166.4; Se3d: 60.2; As3p: 151.8 & 146.8; As3d: 47.9; Ge3p: 133.5 & 128.9; Ge3d: 36.45; Ge Auger: 116.4 eff.; O1s: 538.7, 537.0; M.O.: 11,9 & 8.

\* Received November 9, 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

and concord with the general tendencies [14] of "chemical polarizability".

The  $I'$  (As 3p) and  $I'$  (As 3d) are marginally lower than of the thioarsenite glasses [1] and not significantly different in  $As_2Se_3$  and in the ternary glass. Both this glass and the selenides  $As_2Se_3$  and  $CdSe$  have  $I'$  (Se 3p) and  $I'$  (Se 3d) perceptibly below the red selenium ( $Se_8$ ) but obviously much lower than selenates [10] 5 to 6 eV higher. The semi-quantitative results given in Table 1 are derived from intensities [15] in wagner units relative to fluorine 1s. The oxygen 1s signals suggest a ratio (O/Se) close to 0.15 which is rather on the low side, when compared with general results of non-metallic sample surfaces.

The cadmium 4p signal has a one-sided half-width 2.3 eV considerably lower than the exceptionally broad Cd 4p in other compounds [10] but in our selenide, it is surrounded by an irregular structure stretching from 65.2 to 94 eV probably due to the Gelius effect [16] important in elements close to xenon.

Work is in progress on introduction of trivalent lanthanides in the selenium-containing glasses, but as already mentioned [8] in the specific case of lanthanum, this is not easy, and has for instance not succeeded by admixture of small amounts of metallic lanthanides during the preparation of the glasses.

## Vortragsreferate

### Berner Chemische Gesellschaft

3. November 1976

Rolf Huisgen (Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstrasse 23, 8 München 2)

#### 2+2-Cycloadditionen über polare Zwischenstufen

Die thermische suprafaciale Vereinigung zweier ungesättigter Moleküle zum viergliedrigen Ring ist als konzentrierte Reaktion orbitalsymmetrie-verboden. Die erlaubte Kombination einer suprafacialen mit einer antarafacialen  $\pi 2$ -Einheit ist vermutlich bei den Cycloadditionen der Ketene an Olefine verwickelt, wurde aber bisher bei thermischen Reaktionen zweier äthylenartiger Bindungssysteme nicht aufgefunden. Als Auswege diskutiert man zweistufige Mechanismen über substituierte Tetramethylen-1,4-Biradikale oder Tetramethylen-Zwitterionen.

Biradikal oder Zwitterion bilden Extreme eines kontinuierlichen Spektrums von Möglichkeiten. Die terminalen Substituenten legen fest, ob eine Tetramethylen-Zwischenstufe mit einer biradikalischen oder zwitterionischen Formel passender beschrieben wird. Die Studien von P. D. Bartlett et al. [1] über die Reaktionen des 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylens an konjugierte Diene können als Prototyp der 2+2-Cycloaddition über biradikalische Zwischenstufe gelten. Die im Münchener Laboratorium ausgeführte Untersuchung über die 2+2-Cycloadditionen von Polycyanäthylenen an Enoläther definieren einen Modellfall mit zwitterionischer Zwischenstufe.

Die Anlagerung des Tetracyanäthylens (TCNE) an *cis*- und *trans*-Propenyl-alkyläther erwies sich als nicht stereospezifisch [2]. Auf der Zwischenstufe konkurriert die Rotation um die ehemalige Vinyläther-Doppelbindung mit dem Ringschluss zum Cyclobutan-Abkömmling. Das stereochemische «Leck» steigt von 3–5% in Benzol mit zunehmender Polarität des Mediums bis auf 15–23% in Acetonitril. Die Bildung des 1,4-Zwitterions aus

### Acknowledgment

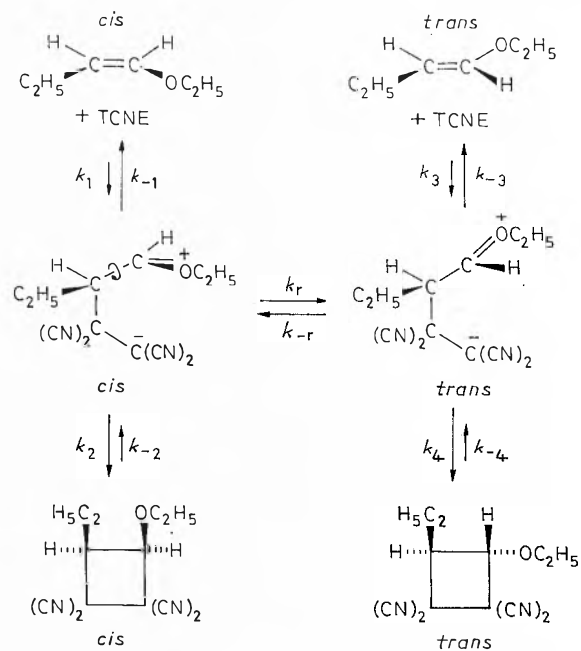
The photo-electron spectrometer was purchased with the grant (2323–70) from the Swiss National Science Foundation.

### References

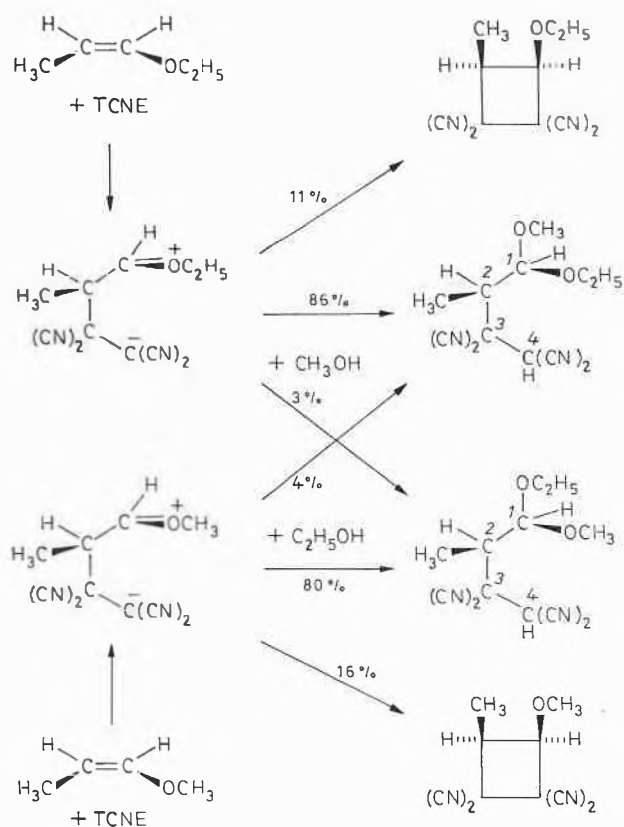
- 1 R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, A. Bornstein and H. Berthou: *Chimia* 30 (1976) 451.
- 2 R. Reisfeld and J. Hormadaly: *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 3207.
- 3 R. Reisfeld, C. K. Jørgensen and H. Berthou: *Chimia* 30 (1976) 202.
- 4 R. Reisfeld: *Structure and Bonding* 22 (1975) 123 and 30 (1976) 65.
- 5 R. Reisfeld and C. K. Jørgensen: *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag, Berlin, in preparation.
- 6 E. R. Plumat: *J. Amer. Ceram. Soc.* 51 (1968) 499.
- 7 C. H. Hurst and E. A. Davis: *J. Non-Crystalline Solids* 16 (1974) 343 and 355.
- 8 I. D. Aggarwal, C. T. Moynihan, P. B. Macedo, J. J. Mecholsky and G. R. Srinivasan: *J. Amer. Ceram. Soc.* 55 (1972) 366.
- 9 A. R. Hilton, D. J. Hayes and M. D. Rehtin: *J. Non-Crystalline Solids* 17 (1975) 319.
- 10 C. K. Jørgensen and H. Berthou: *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab* 38 (1972) No. 15.
- 11 H. Berthou and C. K. Jørgensen: *J. Electron Spectr.* 5 (1974) 935.
- 12 C. D. Wagner: *Discuss. Faraday Soc.* 60 (1976) 291.
- 13 C. K. Jørgensen: *Adv. Quantum Chem.* 8 (1974) 137.
- 14 C. K. Jørgensen: *Topics in Current Chem.* 56 (1975) 1.
- 15 H. Berthou and C. K. Jørgensen: *Analyt. Chem.* 47 (1975) 482.
- 16 C. K. Jørgensen: *Structure and Bonding* 30 (1976) 141.

TCNE und Enoläther (Schema 1) ist reversibel; in Acetonitril bei 20°C kehren von 11 Molekülen des Carboxonium-Zwitterions deren 5 zu den ungesättigten Reaktanten zurück, während 5 cyclisieren und eine konformative Rotation erleidet, um dann den Ring zu schliessen oder zu dissoziieren [2].

Die Bruttogeschwindigkeitskonstante der TCNE-Cycloaddition zeigt die für die Bildung des Zwitterions erwartete Abhängigkeit



Schema 1



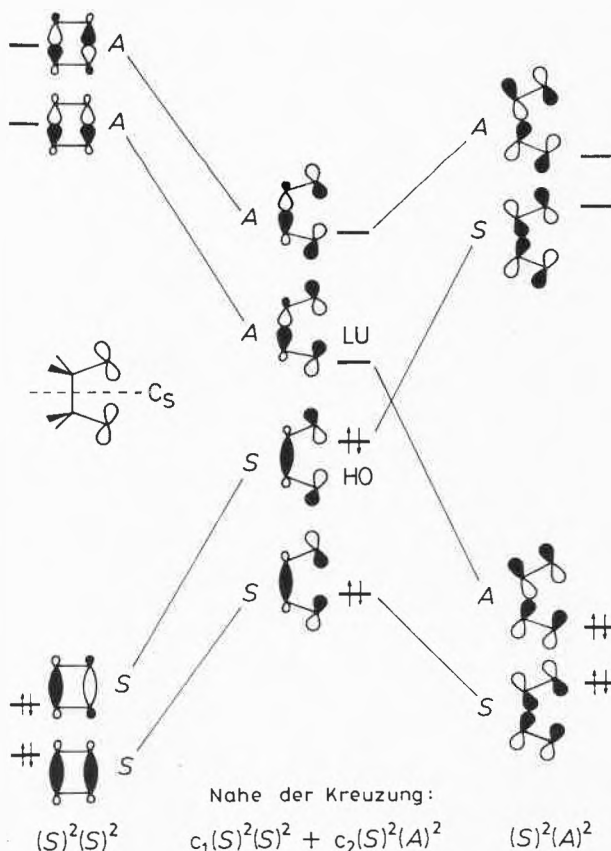
Schema 2

von der Struktur des Enoläthers: Verminderung der Donoraktivität des Sauerstoffs setzt die Geschwindigkeit herab, während  $\alpha$ -Substituenten, die positive Ladung stabilisieren helfen, beschleunigen [3]. Der Einfluss der Solvensabhängigkeit auf die Additionskonstante ist grösser als bisher bei Cycloadditionen beobachtet.  $k(\text{Acetonitril})/k(\text{Cyclohexan})$  beträgt für Anethol 29000, für Dihydropyran 17000 und für Äthyl-isobutenyläther 10800. Eine von Kirkwood, Laidler und Eyring angegebene Beziehung gestattet es, für die TCNE-Additionen an die eben erwähnten Enoläther die Dipolmomente der Übergangszustände zu berechnen. Diese betragen rund  $2/3$  der für die cisoiden Zwitterionen abgeschätzten Dipolmomente [4]. Auch die Aktivierungsparameter [4] befinden sich mit einer zwitterionischen Zwischenstufe im Einklang, ebenso wie das aus der Druckabhängigkeit bestimmte Aktivierungsvolumen [5].

Eine bedeutende Stütze erhält der Zwischenstufen-Charakter des Zwitterions (Delle im Energieprofil) in Abfangversuchen mit Alkoholen, die zu offenkettigen Acetalen führen [6]. Aus der 96proz. Stereoselektivität der Acetalbildung (Schema 2) darf man auf eine *cis*- oder - wahrscheinlicher - *gauche*-Konformation des Zwitterions schliessen, die durch die Coulomb-Attraktion der Ladungszentren erzwungen wird. Die Konfiguration eines Abfang-Acetals wurde durch Röntgenstrukturanalyse gesichert [7]; damit ergab sich, dass der Alkohol «von aussen» an das Carboxonium-Zwitterion, das einem Kontakt-Ionenpaar vergleichbar ist, herantritt.

Aufschlussreich ist der Geschwindigkeitsvergleich mit der Diels-Alder-Reaktion. Die  $k_2$ -Werte für die 4+2-Cycloadditionen an 9,10-Dimethylantracen steigen  $10^5$ fach in der Folge 1,1-Dicyan-, Tricyan- und Tetracyanäthylen [8]; die MO-Störungstheorie bietet in der Verminderung des Energieabstandes von HOMO (Dimethylantracen) und LUMO (Polycyanäthylen) eine einleuchtende Erklärung. Die Geschwindigkeitskonstanten für die 2+2-Cycloadditionen der drei Polycyanäthylene an Äthylisobutenyläther fallen dagegen um den Faktor 16. Die Übergangszustände der 2+2-Additionen stehen strukturell der zwitterionischen Zwischenstufe nahe, deren carbanionischer Teil le-

MO-Korrelationsdiagramm der zweistufigen Reaktion  
 Cyclobutan  $\rightleftharpoons$  Tetramethylen  $\rightleftharpoons$  2 Äthylen



Schema 3

diglich durch die gem-Dicyanogruppe des Reaktanten stabilisiert wird [9].

Die oben beschriebenen Abfangversuche der Zwitterionen – sie wurden durch 1,4-Dipolare Cycloadditionen ergänzt [10] – sind die ersten für die Tetramethylen-Spezies beschrieben. Wie ist es möglich, dass man der Cyclisierung eines *cis*- oder *gauche*-konfigurierten Tetramethylen-Derivats mit einer intermolekularen Interception Konkurrenz bieten kann? Der Autor hält die weitverbreitete Meinung, dass man bei zweistufigen Cycloadditionen die Orbitalkontrolle vergessen darf, für irrig. Schema 3 zeigt die Molekülorbitale für die zweistufige Spaltung des Cyclobutans in zwei Äthylen. Wenn der Zwischenstufe die elektronische Konfiguration  $(S)^2(S)^2$  zukommt, wie in Schema 3 angenommen, dann begegnen wir der symmetrie-verbotenen, energieversehlenden Kreuzung der Korrelationslinien zwischen Tetramethylen und den beiden orientierten Äthylen-Molekülen. Der Grundzustand des Tetramethylens kann mit  $c_1(S)^2(S)^2 + c_2(S)^2(A)^2$  beschrieben werden, wobei das Koeffizientenverhältnis von den Substituenten abhängt. Je nachdem, ob  $c_1/c_2 > 1$  oder  $< 1$  ist, erwartet man hohe oder niedrige Stereoselektivität bei der 2+2-Cycloaddition.

## Literatur

- 1 P. D. Bartlett: Übersicht: Science 159 (1968) 833.
- 2 R. Huisgen und G. Steiner: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 5054, 5055.
- 3 R. Huisgen und G. Steiner: Tetrahedron Lett. (1973) 3763.
- 4 G. Steiner und R. Huisgen: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 5056; Tetrahedron Lett. (1973) 3769.
- 5 F. K. Fleischmann und H. Kelm: Tetrahedron Lett. (1973) 3773.

- 6 R. Huisgen, R. Schug und G. Steiner: *Angew. Chem.* 86 (1974) 47, 48.  
 7 I. Karle, J. Flippen, R. Huisgen und R. Schug: *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 5285.  
 8 J. Sauer: *Angew. Chem.* 79 (1967) 76.  
 9 R. Schug: Dissertation, Universität München, 1976.  
 10 R. Schug und R. Huisgen: *J. C. S. Chem. Commun.* (1975) 60.

## Chemische Gesellschaft Fribourg

9. November 1976

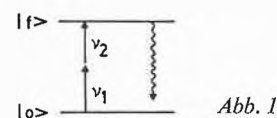
H. J. Neusser und E. W. Schlag\* (Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität, München)

### Experimente mit Lasern in spezifisch angeregten Zuständen: 2-Photonen-Spektroskopie in der molekularen Gasphase

Die Spektroskopie stellt eine der wichtigsten Quellen für die Information über die Struktur der Moleküle dar. Wenn man die Normalschwingungen eines Moleküls im Grundzustand untersuchen möchte, stehen als klassische Methoden die Infrarot- und Raman-Spektroskopie zur Verfügung. Die Notwendigkeit der Anwendung beider Methoden beruht letztlich auf deren unterschiedlichen Auswahlregeln für Symmetrie und Parität. Es ist bekannt, dass die in der IR-Spektroskopie inaktiven Schwingungen durch die Raman-Spektroskopie untersucht werden können; d. h., die Auswahlregeln der Raman-Streuung sind weitgehend komplementär zu denen der IR-Absorption.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in der elektronischen Absorptions-Spektroskopie mit sichtbarem und ultraviolettem Licht. Durch die Auswahlregeln ist die Zahl der zu beobachtenden molekularen Zustände stark eingeschränkt. Als Beispiel sei hier das Benzol-Molekül erwähnt – eines der spektroskopisch intensiv untersuchten Moleküle – bei dem dennoch nur 11 der möglichen 20 Schwingungen im ersten angeregten  $S_1$ -Zustand aus der konventionellen Absorptions-Spektroskopie bekannt waren. Neue Auswahlregeln lägen bei der Absorption vor, wenn man das Molekül dazu brächte, zwei Photonen simultan zu absorbieren.

$|f\rangle \equiv \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---}$



In Abb. 1 ist dieser Prozess im Termschema dargestellt. Zwei Photonen, die in ihrer Frequenz gleich ( $\nu_1 = \nu_2$ ) oder unterschiedlich ( $\nu_1 \neq \nu_2$ ) sein können, werden simultan absorbiert und bringen das Molekül vom Grundzustand  $|0\rangle$  in den Endzustand  $|f\rangle$ . Mit  $|f\rangle$  ist die Gesamtheit der Zwischenzustände angegeben, über die der Vorgang ablaufen kann. Als Folge der Absorption wird im allgemeinen ein Photon emittiert, das ungefähr die Frequenz  $\nu_1 + \nu_2$  besitzt.

Diese simultane Absorption von zwei Photonen ist sehr ähnlich zum Raman-Effekt, bei dem ein Photon absorbiert und gleichzeitig ein zweites Photon bei einer anderen Wellenlänge emittiert wird. Leider ist die 2-Photonen-Absorption, die 1931 von M. Göppert-Mayer [1] vorhergesagt wurde, als Effekt zweiter Ordnung sehr unwahrscheinlich und hängt quadratisch von der Intensität des eingestrahelten Lichtes ab. Deshalb benötigt man zur Beobachtung des Effekts einen Laser als Lichtquelle. Für die Spektroskopie ist es ausserdem wünschenswert, eine gute spektrale Auflösung zu erreichen. Um die Verfälschung der Spektren durch Wechselwirkung der Moleküle untereinander zu vermeiden, ist es nötig, 2-Photonen-Spektren in der Gasphase aufzunehmen. Da die Teilchendichte in diesem Fall sehr klein ist,

\* Vortragender: Prof. Dr. E. W. Schlag, Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität, München.

werden hohe Anforderungen an die Leistung und die Frequenzscharfe des Lasers gestellt.

Aus früheren Untersuchungen ist es wohl bekannt, dass die Intensität von Festkörperlaser, wie Rubin- oder Nd: Glas-Lasern, ausreichen, um 2-Photonen-Absorption an Gasen beobachten zu können. Diese Laser haben aber den Nachteil, dass sie ihr Licht nur bei einer einzigen Wellenlänge abstrahlen können. Das Spektrum eines Moleküls lässt sich jedoch nur gewinnen, wenn man die Wellenlänge des Laserlichtes kontinuierlich verändern kann. Dies ist mit den in den letzten Jahren entwickelten frequenzveränderlichen Farbstofflasern möglich. Die Anwendung dieser Laser eröffnet uns nun die Möglichkeit, mit dem im Jahre 1961 von Kaiser und Garrett [2] am Festkörper erstmals experimentell nachgewiesenen Effekt auch Molekülspektroskopie zu betreiben.

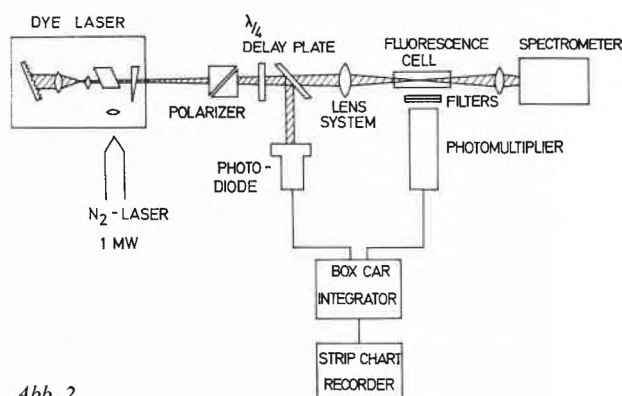


Abb. 2

In Abb. 2 ist das Prinzip eines 2-Photonen-Spektrometers im Schema dargestellt. Als Lichtquelle wird ein Farbstofflaser verwendet, der durch einen Stickstofflaser transversal gepumpt wird. Die Wellenlänge des Farbstofflasers kann mit Hilfe eines Gitters in Littrow-Anordnung, das den Endspiegel des Resonators bildet, kontinuierlich verändert werden. Das Teleskop im Innern des Laserresonators weitet das Lichtbündel auf und verringert auf diese Weise die Frequenzbreite des emittierten Lichtes auf etwa  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Die Ausgangsleistung des Lasers liegt zwischen 50 kW und 100 kW im Bereich zwischen  $4700 \text{ \AA}$  und  $6300 \text{ \AA}$ . Mit Hilfe eines Polarisators kann das Lichtbündel linear polarisiert werden. Durch Hinzufügen einer optischen Verzögerungsplatte von  $\lambda/4$  erhält man zirkular polarisiertes Licht. Eine achromatische Linse fokussiert das Laserlicht in die Fluoreszenz-Zelle, in der sich das molekulare Gas (z. B. Benzol-Dampf) unter einem Druck von 80 Torr bis herab zu 0.1 Torr befindet. Die Fokussierung ist notwendig, um die Lichtintensität zu erhöhen und die 2-Photonen-Absorption wahrscheinlicher zu machen. Es werden im Fokus typische Intensitäten von mehr als  $10^7 \text{ W/cm}^2$  erreicht. Als Folge der simultanen Absorption zweier Photonen, deren Wellenlänge im grünen Spektralbereich liegt, tritt Fluoreszenz bei etwa der halben Wellenlänge auf (siehe Abb. 1). Dieses emittierte UV-Licht kann nun mit einem Photomultiplier beobachtet werden. Geeignete Filter vor dem Photomultiplier diskriminieren das sehr intensive sichtbare Laser-Streulicht gegenüber der emittierten UV-Fluoreszenz. Schliesslich wird das Signal des Photomultipliers mit Hilfe eines Box Car Integrators integriert und kann als Spektrum auf einem Schreiber aufgezeichnet werden.

Abb. 3 zeigt ein typisches Ergebnis unserer Messungen. Hier ist ein Teil des 2-Photonen-Anregungsspektrums im Bereich des  $S_1$ -Zustandes am gasförmigen Benzol dargestellt. Das Spektrum wurde durch Einstrahlen von grünem Laserlicht gewonnen, d. h. die Anregungswellenlänge ist doppelt so gross wie in einem konventionellen Absorptionsspektrum des Benzols. Benzol ist im Sichtbaren transparent und beginnt erst bei  $2600 \text{ \AA}$  im  $\pi\pi^*$ -System zu absorbieren. Auch die Struktur des Spektrums in Abb. 3 ist von dem bereits bekannten 1-Photonen-Spektrum des

Benzols verschieden und enthält deshalb neue spektroskopische Information. In Abb. 3 ist ausserdem eine wichtige prinzipielle Eigenschaft der 2-Photonen-Absorption zu erkennen, die sie wesentlich von der 1-Photonen-Absorption an nicht orientierten Molekülen unterscheidet: die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Polarisation der einfallenden Photonen. Im oberen Spektrum sind beide Photonen linear polarisiert, im unteren Bild sind beide Photonen zirkular polarisiert. Die Spektren unterscheiden sich stark in ihrer Struktur. Im zirkular polarisierten Licht geht der rechte Teil des Spektrums, der im wesentlichen durch eine Bande der Schwingung  $\nu_{14}$  gebildet wird, um mehr als eine Grössenordnung zurück (vgl. den Übergang  $14_1^1 16_2^2$ ), während die Bande  $18_1^1$  an Intensität im zirkular polarisierten Licht noch etwas zunimmt.

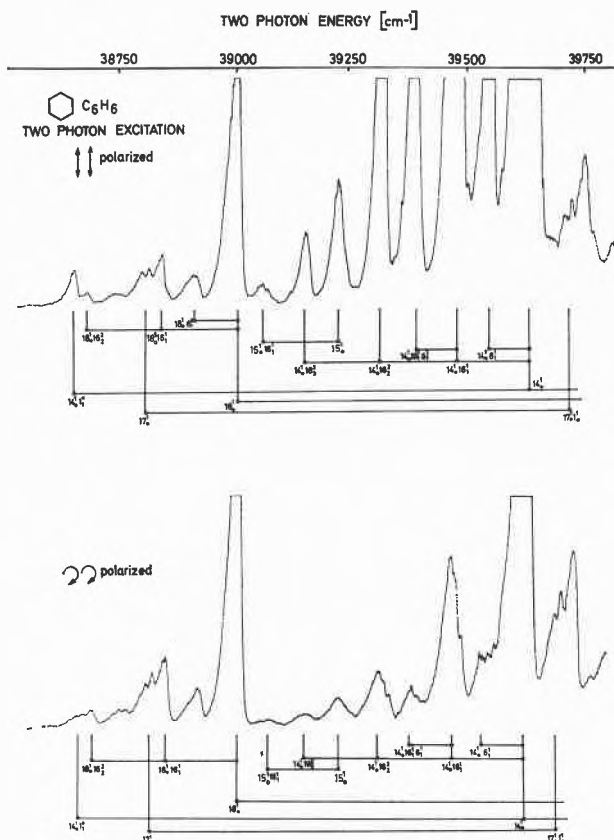


Abb. 3

Dieses Polarisationsverhalten der 2-Photonen-Absorption lässt sich mit Hilfe der Tensoreigenschaften eines 2-Photonen-Prozesses verstehen. Die Tensorschreibweise ist nötig, da hier 2 Photonen und entsprechend 2 Übergangs-Dipolmomente am Prozess beteiligt sind. Gerade dieses Polarisationsverhalten bietet uns die Möglichkeit, Übergänge verschiedener Symmetrie voneinander zu unterscheiden, und ist damit eine wesentliche Hilfe bei der Analyse eines 2-Photonen-Spektrums. Aus einfachen Symmetriebetrachtungen ergibt sich dann sofort, dass die Schwingungsbande bei  $39656 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Abb. 3) einem 2-Photonen-Übergang zwischen zwei Zuständen der Symmetrierasse  $A_{1g}$  entspricht. Die Symmetrie des  $S_1$ -Zustandes ist  $B_{2u}$ , d.h., dass die den Übergang induzierende Schwingung  $b_{2u}$  Symmetrie haben muss.

Die neue molekulspektroskopische Information durch die 2-Photonen-Spektroskopie wird in Tabelle 1 für das Benzol erstmals demonstriert [3]. Hier sind die Frequenzen der Schwingungen angegeben, die wir im  $S_1$ -Zustand des Benzols auf diese Weise identifizieren konnten.

Tabelle 1

Vibrations	Vibrational Symmetries	Frequencies in $^1B_{2u}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Normalized Intensities	
		$\text{C}_6\text{H}_6$	$(\text{C}_6\text{D}_6)$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$(\text{C}_6\text{D}_6)$
14	$b_{2u}$	1570	( 1564)	1000	( 1000)
15	$b_{2u}$	1148	( 815)	30	( 10)
17	$e_{2u}$	715	( 583)	8	( 17)
18	$e_{1u}$	919	( 752)	50	( 97)
19	$e_{1u}$		( 1209)		( 78)

Ähnliche Messungen wurden in unserem Labor an anderen Molekülen wie Naphthalin [4], Pyrimidin und p-Difluorbenzol durchgeführt. Die Auflösung dieser Spektren ist ausreichend für eine Analyse der Rotationsstruktur der beobachteten Schwingungsbanden. Im 2-Photonen-Spektrum erhält man zusätzlich zu den bekannten P-, Q-, R-Zweigen ( $\Delta J = -1, 0, +1$ ) noch O und S-Zweige ( $\Delta J = -2, +2$ ). Es stellt sich heraus, dass O und S-Zweige das Spektrum der Banden strukturreicher machen, so dass die typischen Eigenschaften in der Rotationsstruktur der Schwingungsbande genauer in einer Computer-Rechnung simuliert werden können, als dies in einem 1-Photonen-Spektrum möglich wäre. Untersuchungen über die Feinstruktur der Banden bis in den Bereich der Dopplerbreite sind im Gange und werden unser Wissen über die Struktur der angeregten elektronischen Zustände von Molekülen erweitern.

Ein anderes Problem, mit dem wir uns intensiv beschäftigen, ist die Untersuchung von rein elektronischen Zuständen eines Moleküls, die auf Grund der Symmetrieregeln für die Lichtabsorption bisher nicht beobachtbar waren. Es handelt sich hier um elektronische Zustände gerader Parität, auf deren Existenz nur aus den Ergebnissen von Molekül-Orbital-Rechnungen geschlossen werden kann. Hier liegt ein weiteres, besonders für den Chemiker wichtiges Gebiet, auf dem uns die molekulare 2-Photonen-Spektroskopie neue Erkenntnisse bringen kann.

Natürlich ist es auch möglich, die neu gefundenen elektronischen und besonders die vibronischen Molekül-Zustände auf ihr dynamisches Verhalten hin zu untersuchen. Auf diese Weise erfahren wir, welche Rolle Zustände gerader Parität bei den im Innern des Moleküls stattfindenden Relaxationsprozessen spielen [5, 6]. Solche photophysikalischen Primärprozesse sind der Ausgangspunkt für jede photochemische Reaktion. Ein Verständnis der photophysikalischen Primärprozesse sollte es möglich machen, in Zukunft den Ablauf einer photochemischen Reaktion durch spezifische Anregung im frequenzscharfen Laserlicht zu steuern. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es bei Verwendung eines leistungsstarken Farbstofflasers möglich ist, 2-Photonen-Absorption in der molekularen Gasphase zu erhalten. Da für die 2-Photonen-Absorption andere Auswahlregeln gelten als für die 1-Photonen-Spektroskopie, lassen sich so neue Molekülzustände anregen und mit detaillierten spektroskopischen Verfahren zuordnen. Auf diese Weise erhalten wir die Grundlage für eine neue Spektroskopie, die die Ergebnisse der konventionellen Absorptions-Spektroskopie ergänzt, ähnlich, wie die Infrarot- durch die Raman-Spektroskopie bei der Untersuchung der Schwingungsstruktur des Grundzustandes ergänzt wird.

## Literaturverzeichnis

- 1 M. Göppert-Mayer: Ann. Phys. 9 (1931) 273.
- 2 W. Kaiser und C. G. B. Garrett: Phys. Rev. Letters 7 (1961) 220
- 3 L. Wunsch, H. J. Neusser und E. W. Schlag: Chem. Phys. Letters 31 (1975) 433.
- 4 U. Boesl, H. J. Neusser und E. W. Schlag: Chem. Phys. 15 (1976) 167.
- 5 L. Wunsch, H. J. Neusser und E. W. Schlag: Chem. Phys. Letters 32 (1975) 210.
- 6 U. Boesl, H. J. Neusser und E. W. Schlag: Chem. Phys. Letters 42 (1976) 16.

# Praxis, Technik

## Reaktionstechnik heterogener Reaktionen an Feststoffen

Die Publikation der gekürzten Referate vom Symposium über die Reaktionstechnik heterogener Reaktionen an Feststoffen, welches am 30. September und 1. Oktober 1976 in Zürich stattfand, wird nachfolgend

fortgesetzt. Der erste Vortrag von *A. Baiker* und *W. Richarz*, «Instationäre Betriebsart in der heterogenen Katalyse», wurde bereits in der *Chimia* 30 (1976) 503 (November-Ausgabe) veröffentlicht.

## Verbesserte Kriterien für eindeutige Felder in einem Katalysatorteilchen

X. B. Reed, Jr.\*

Technisch-Chemisches Laboratorium ETH Zürich

### Einführung

Die Stabilität einer chemischen Reaktion innerhalb eines Katalysatorteilchens ist eine hinreichende aber nicht notwendige Bedingung für die Stabilität des gesamten katalytischen Reaktors, d.h. wenn jedes Teilchen im Reaktor Stabilität aufweist, *muss* der ganze Reaktor auch stabil sein. Das Umgekehrte ist nicht unbedingt wahr, weil einige Teilchen Instabilität aufweisen können, ohne dass der Reaktor als Ganzes davonläuft. Der ganze Reaktor zu analysieren stellt viele Probleme dar, nicht zuletzt wegen der Wechselwirkung der Transportvorgänge zwischen benachbarten Teilchen durch die umgebende Fluid. Deshalb hat man nicht Unrecht, wenn er die zu Grunde liegenden Vorgänge in einem einzelnen Katalysatorkörnchen als massgebend betrachtet.

Transport und Transformation von Mass und Energie innerhalb der elementaren Einheit eines katalytischen Reaktors – d.h. in einem Katalysatorpartikel – sind bekanntlich gekoppelt. Weil vielfache stationäre Zustände unter sonst gleichen Bedingungen durch diese Wechselwirkung entstehen können und weil diese Vielfachheit mit Instabilität sinnverwandt ist, ist es vernünftig, die stationären Gleichungen zu analysieren.

### Formulierung und Vorverhandlungen

In diesem Referat wird ein einziges Körnchen von beliebiger Grösse und Gestalt betrachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r(c, T) = a g(c) \exp(E_A/RT) \quad (1)$$

ist mit der gewöhnlichen *Arrhenius*-Temperaturabhängigkeit und dem Frequenzfaktor  $a$  versehen, aber die

dazu verknüpfte Konzentrationsabhängigkeit  $g(c)$  bleibt ganz willkürlich, so dass *Langmuir-Hinshelwood* heterogene Kinetik sowie *Michaelis-Menten* Kinetik mit immobilisierten Enzymen ebenso eingeschlossen sind, wie auch beispielsweise Potenzgesetzkinetik und verwandte Reaktionen. Es handelt sich also um ein *prinzipielles* Verständnis der zusammenhängenden Transport und nichtlinearen chemischen Umsetzung und um einen möglichst umfassenden Gültigkeitsbereich für die Anwendungen zum ganzen Spektrum der chemischen Reaktionen.

Setzt man die sogenannte konstitutive Gleichung (1) in die Konzentrations- und Wärmehaushaltgleichungen

$$D \nabla^2 c = r(c, T) \quad (2)$$

$$k \nabla^2 T = (\Delta H)r(c, T) \quad (3)$$

ein, so erkennt man ganz deutlich daraus, dass Temperaturänderungen Abweichungen der Reaktivität und Selektivität bedingen. Nach weiterer Behandlung der Gl. (1) bis (3), einschliesslich Dimensionslosmachung und Entwicklung bzw. Anwendung der sogenannten *a priori* (d.h. unabhängig von der Reaktionsart oder -geschwindigkeit) Beziehung zwischen  $c$  und  $T$ , erhält man eine einzige Gleichung für das dimensionslose Temperaturfeld  $\Theta$ , nämlich

$$-\nabla^2 \Theta = \lambda^2 F(\Theta) \equiv \lambda^2 G(\Theta) \exp(E\beta\Theta/1 + \beta\Theta) \text{ im Körnchen} \quad (4)$$

$$n \cdot \nabla \Theta + Nu\Theta = 0 \quad \text{am Rande des Körnchens} \quad (5)$$

wobei  $\lambda$  der *Thiele*-Modul,  $E$  die Aktivierungsenergie,  $\beta$  die *Prater*-Temperatur und  $Nu$  die *Nusselt*-Zahl sind. Anhand der *Greenschen* Funktion  $G$  ist dieses Randwertproblem (4) und (5) in eine Integralgleichung

$$\Theta = \lambda^2 A(\Theta) \equiv \lambda^2 \int GF(\Theta) \quad (6)$$

umwandelbar.

\* Dr. X.B. Reed, Jr., Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Universitätsstrasse 6, CH-8006 Zürich

Aus Gl. (4) oder (6) ist es sofort ersichtlich, dass gewisse Eigenschaften der Funktion  $F(\Theta)$  vorausgesetzt werden müssen. Um sie zu motivieren, betrachtet man den Fall des idealen Rührkesselreaktors, um aber entsprechende Beweise für Katalysatorkörnchen zu vollziehen, muss man Mathematik höherer Stufen und Physik und Chemie der grundsätzlichen, jedoch noch nicht mathematisch ausgenützten Arten, wie z. B. Positivität der Konzentration und Temperatur und Formulierung der Operatorgleichung (6) in Positivkegeln in gewissen Funktionsräumen, anwenden.

### Ergebnisse

Unter den soeben erwähnten Eigenschaften ist  $A(0) > 0$  zu finden, die einerseits die Möglichkeit der trivialen Lösung fairlich ausschliesst, andererseits die Anwendung des sogenannten *Schauder-Fixpunktsatzes* im Positivkegel ermöglicht. So abstossend wie diese mathematischen Tatsachen dem Ingenieur und Chemiker sein mögen, besagen sie etwas ausserordentlich Wichtiges. *Erstere bedeutet, dass kein räumlich uniformes Konzentrations- oder Temperaturfeld in einem mit einer irreversiblen exothermischen katalysierten Reaktion verknüpften Körnchen vorkommen kann, letztere, dass mindestens ein (c,T)-Paar die Differentialgleichungen und Randbedingungen genügen, unabhängig davon, was die Reaktion, wie gross das Partikel, was seine Gestalt, was die Konzentration und Temperatur und wie die umgebende Strömung sein mögen.*

Weder vielfache stationäre Zustände im Körnchen sind ausgeschlossen, noch sind hinreichende Bedingungen für Eindeutigkeit eingeführt worden. Um Eindeutigkeit zu beweisen, braucht man zwei Hilfssätze, einen über lineare Differentialoperatoren und einen über Vergleichbarkeit und Existenz gewisser Funktionen im Positivkegel. In unserer Hybridbehandlung haben wir also den klassischen Positivitätshilfssatz für Gleichungen mit monotonen Nichtlinearitäten sowie die partielle Anordnung des positiven Kegels, d. h. die explizite mathematische Erkennung der positiven Natur der Konzentration und der Temperatur, angewandt.

*Satz:* Lösungen des Randwertproblems sind für jeden positiven Thiele-Modul eindeutig, wenn  $F(\Theta)$  die Eigenschaft  $F(\gamma\Theta) - \gamma F(\Theta) > 0$  für  $0 < \gamma < 1$  sowie andere sehr milde Voraussetzungen erfüllt.

Ein weiterer Satz, der sich nicht entmathematisiert schreiben lässt, führt zu einem Algorithmus für die Berechnung der kritischen Werte von Aktivierungsenergie  $E_c$  und Prater-Temperatur  $\beta_c$ , welche Eindeutigkeit für einen gegebenen Thiele-Modul  $\lambda$  versichern. Dies darf auf folgende Art und Weise erläutert werden.

*Beispiel:*

Für eine Potenzgesetzreaktionsgeschwindigkeit

$$F(\Theta) = (1 - \Theta)^n \exp(E\beta\Theta/1 + \beta\Theta)$$

könnte man den Computer einsetzen, um aus dem Algorithmus

$$F\left(\left\|\frac{\circ}{\Theta_c}\right\|, \beta_c, E_c\right) - F'\left(\left\|\frac{\circ}{\Theta_c}\right\|, \beta_c, E_c\right) \left\|\frac{\circ}{\Theta_c}\right\| = 0$$

$$F''\left(\left\|\frac{\circ}{\Theta_c}\right\|, \beta_c, E_c\right) = 0$$

die kritischen Werte von der Aktivierungsenergie, der Prater-Temperatur und die Norm der dementsprechenden kritischen Temperatur zu errechnen. Für den Fall  $n = 1$  lässt sich das Problem analytisch lösen, mit dem Resultat, dass  $E_c$  und  $\beta_c$  in folgender Beziehung zueinander stehen:

$$E_c \beta_c = 4(1 + \beta_c).$$

Der *Savant* wird erkannt haben, dass die Voraussetzung  $F(\gamma\Theta) - \gamma F(\Theta) > 0$  eine beträchtliche Einschränkung ist. Aus der vorherigen Behandlung empfiehlt sich eine Veränderung: Man kann beweisen, dass ein nach oben begrenzter oberer kritischer Thiele-Modul durch die Konstruktion eines gewissen linearen Minorantoperators (also eine untere Schranke für den ursprünglichen Operator  $A$ ), der auf einer Untermenge der möglichen positiven Funktionen definiert ist, hergeleitet werden kann. Ähnlicherweise können Abschätzungen des nach unten begrenzten kritischen Thiele-Moduls durch die Konstruktion eines Majorantes zu dem Operator  $A$  hergeleitet werden. Aus unseren Berechnungen der Schätzwerte im Fall des kugelförmigen Körnchens ist deutlich zu sehen, dass die Abschätzungen der kritischen Thiele-Modulen von Luss und Amundson verbessert werden können. Darüber hinaus wurden deutlich falsche Annahmen von Luss nicht wiederholt. Damit die Physik und Chemie dem Leser nicht verlorengehen, ist zu betonen, dass zwischen den kritischen Thiele-Modulen vielfache Lösungen möglich sind, d. h., Instabilitäten können entstehen.

Abschliessend möchte ich dem in der Industrie tätigen Ingenieur zwei Faustregeln geben, damit er nicht daraus schliesst, dass dies alles bloss Mathematik und nichts Praktisches ist. *Erstens, für ein beliebig grosses Körnchen ist die stationäre Lösung eindeutig, also stabil, wenn hinreichend niedrige Konzentrationen verwendet werden. Zweitens, für eine beliebige Konzentration ist Eindeutigkeit, also Stabilität, bedingt, wenn das Teilchen hinreichend klein ist.*

# Beitrag zur Kinetik der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxid mit Ammoniak an einem Platinkatalysator

H. Meier und G. Gut \*

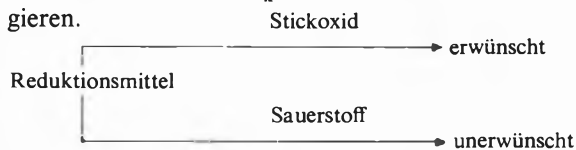
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

## Summary

The selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on a alumina-supported platin catalyst has been studied by the method of differential reactor analysis. In the temperature region of 400 – 600 K and concentrations of 0 – 1000 ppm of ammonia and nitric oxide and 0 – 1 % oxygen three reactions are important: oxidation of ammonia by oxygen to nitrogen, reduction of nitric oxide by ammonia to nitrogen and reduction of nitric oxide by ammonia and oxygen to nitrous oxide. The differential reactor data were fitted to several Langmuir-Hinshelwood models using a non-linear least squares fitting computer program. The fitted models were proved by simulation of integral reactor data. The best results were obtained from a Langmuir-Hinshelwood model of dual site assoziative adsorption of ammonia and nitric oxide and a single site assoziative adsorption of oxygen.

## 1. Einleitung

Bei allen Verbrennungen, wie auch z. B. bei Anlagen zur Herstellung von Salpetersäure, entstehen Emissionen von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ). Aufgrund der Toxizität und der chemischen Eigenschaften dieser Stoffe ergibt sich eine zunehmende Belastung unserer Umwelt. In jüngster Zeit wurden besondere Anstrengungen unternommen,  $\text{NO}_x$  durch katalytische Reduktion zu zersetzen. Als Reduktionsmittel für Stickoxide eignen sich Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Ammoniak sowie Kohlenwasserstoffe. Da in den meisten Abgasen auch Sauerstoff anwesend ist, stellt sich die Forderung nach einer selektiven Reduktion, denn das Reduktionsmittel kann sowohl mit  $\text{NO}_x$  als auch mit Sauerstoff reagieren.



Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass sich Ammoniak in Anwesenheit von Sauerstoff als selektives Reduktionsmittel eignet. Die bisher mit Erfolg eingesetzten Katalysatoren sind vor allem Edelmetalle wie auch Oxide des Vanadiums, Ceriums und Kupfers. Wie dem nachfolgenden Abschnitt zu entnehmen ist, wirkt Sauerstoff bis zu einem gewissen Grad beschleunigend. Da dieses Phänomen bisher nur qualitativ beschrieben wurde, lag das Ziel der vorliegenden Arbeit darin, diesen Sachverhalt durch ein geeignetes kinetisches Modell quantitativ zu beschreiben.

## 2. Allgemeine Gesichtspunkte

Cohn, Steele und Andersen [1] stellten fest, dass bei der Stickoxidreduktion mit Ammoniak immer etwas mehr

Ammoniak verbraucht wurde, als stöchiometrisch erforderlich wäre. Im Temperaturbereich von 480–520 K wurden an Platin-Palladium-Katalysatoren Stickoxidumsätze bis zu 90 % gemessen. Markqvist und Pour [2, 3] fanden, dass sich die Temperatur-Umsatzkurve von Stickoxid an einem Platinkatalysator in Anwesenheit von Sauerstoff in Richtung tieferer Temperaturen verschob. In weiteren Versuchen wurde festgestellt, dass Sauerstoff bei höheren Temperaturen wieder eine Abnahme des Stickoxidumsatzes verursacht. Weiter wurde angegeben, dass Sauerstoff nur in vergleichbarer Konzentration von Stickoxid und Ammoniak eine feststellbare Beschleunigung der Reduktion bewirkt. Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen blieb dessen Einfluss konstant. Bauerle, Wu und Nobe [4] stellten fest, dass die Anwesenheit von Sauerstoff die Stickoxidreduktion an Platin- und Palladiumkatalysatoren unterhalb 500 K beschleunigte, während an Ruthenium- und Rhodiumkontakten der Sauerstoff eine Verlangsamung der Stickoxidreduktion bewirkte. Ferner fanden sie, dass sowohl an Platin wie auch an Palladium die Anwesenheit von Sauerstoff eine erhebliche Zunahme von Lachgas zur Folge hat. In Vorversuchen konnten diese Feststellungen zum Teil bestätigt werden (Abb. 1).

Über Reaktionsmechanismen an Platin wurden grösstenteils nur qualitative Vorschläge gemacht. So schlugen Otto et al. [5] einen Mechanismus mit dissoziativer Adsorption bezüglich Ammoniak vor, während Fogel et al. [6] weder Ammoniak noch Sauerstoff dissoziativ adsorbiert wissen wollten. Bauerle, Wu und Nobe [4] postulierten, dass die Reduktion in Abwesenheit von

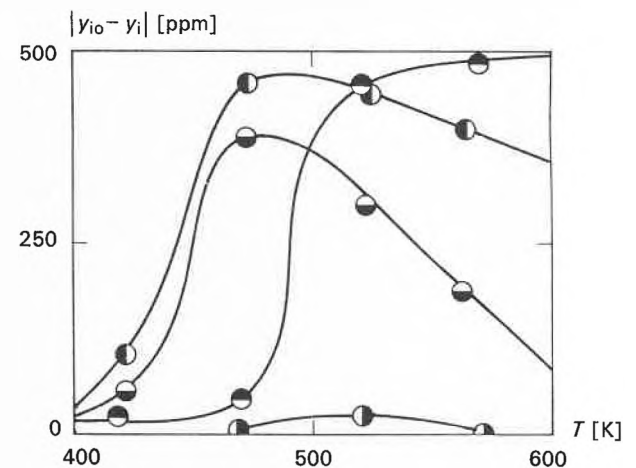


Abb. 1: Reaktandenänderung in Funktion der Temperatur für

- Stickoxid ohne Sauerstoff
- Lachgas ohne Sauerstoff
- Stickoxid bei 500 ppm Sauerstoff
- Lachgas bei 500 ppm Sauerstoff

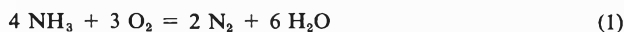
\* Hans Meier und Prof. Dr. Günther Gut (Korrespondenz ist an diesen Autor zu richten), Technisch-Chemisches Laboratorium ETH, Universitätsstrasse 6, CH-8006 Zürich

Sauerstoff durch die dissoziative Adsorption von Ammoniak kontrolliert werde. *Pusateri* [7] hingegen postulierte einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus zweiter Ordnung. Die Adsorption von Stickstoff, Wasser und Lachgas wurde von vielen Autoren als vernachlässigbar betrachtet (*Pusateri* [7], *Ostermaier* [8], *Otto* [5]).

Über das mechanistische Verhalten des Sauerstoffs gehen die Meinungen noch mehr auseinander. *Bauerle* [4] erklärte sich die beschleunigende Wirkung des Sauerstoffs wie folgt: Durch Reaktion des Sauerstoffs mit Fragmenten von Ammoniak wird dessen dissoziative Chemisorption beschleunigt. *Ostermaier* et al. [9] vertraten die Theorie, dass die Adsorption von Sauerstoff die Kristallstruktur der Platinoberfläche verändere und so die aktivierende Wirkung von Sauerstoff zustande käme. Eine weitere Erklärung stammt von *Andersen* und *Haley* [10], die beschrieben, dass Stickoxid mit Sauerstoff Stickstoffdioxid bilde, das sich seinerseits schneller von Ammoniak reduzieren lasse.

### 3. Experimentelle Untersuchungen

Um sich von all den möglichen Reaktionen des Ammoniak-Stickoxid-Sauerstoffsystems auf die wesentlichen beschränken zu können, wurden einerseits Versuche ohne Stickoxid (Ammoniakverbrennung) und andererseits ohne Sauerstoff bzw. mit Mischungen aller Komponenten durchgeführt. Anhand der stöchiometrischen Änderungen der Reaktanden konnten die Hauptreaktionen (1–3) festgestellt werden:



In einem Differentialreaktor wurden im weiteren Reaktionsgeschwindigkeiten von Ammoniak und Stickoxid als Funktion der Konzentrationen von Ammoniak (0–1000 ppm), Stickoxid (0–1000 ppm), Sauerstoff (0–1%) und der Temperatur (450–550 K) bestimmt. Aufgrund des nur extern mit Platin beschichteten Katalysators (Engelhard-S-900) konnte eine Reaktionshemmung durch Porendiffusion ausgeschlossen werden. Durch Wahl grosser Strömungsgeschwindigkeiten ( $Re' > 53$ ) konnte, wie gezielte Testmessungen zeigten, eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch Filmdiffusion praktisch ausgeschlossen werden. Die kleinen Konzentrationen erlaubten eine isotherme Reaktionsführung. Aktivitätsverluste konnten keine festgestellt werden. Die Versuche des Differentialreaktors summieren sich aus Untersuchungen der Ammoniak-Stickoxid-Sauerstoff-Reaktionen (3), der Ammoniak-Stickoxid-Reaktion (2) und der Ammoniak-Sauerstoff-Reaktion (1). Die grosse Zahl der Parameter und die erhöhte Unsicherheit der Analysen kleiner Konzentrationen wurde mit einer grossen Zahl von Versuchen zu kompensieren versucht. Einige Messdaten des Differentialreaktors sind in den Abb. 2–4 als

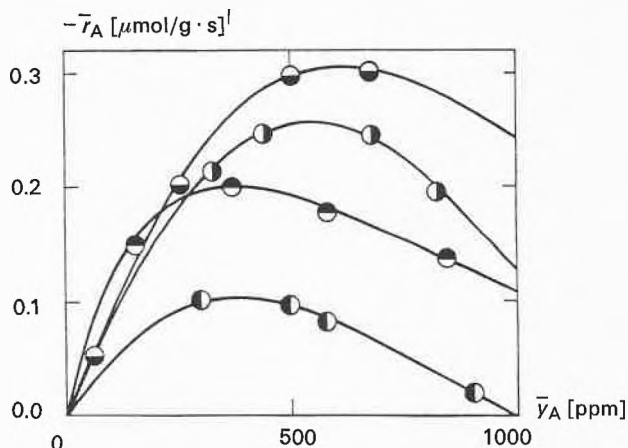


Abb. 2: Einfluss der Ammoniakkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Ammoniak.

- $\bar{y}_S = 784 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_O = 1222 \text{ ppm}$ ,  $T = 454 \text{ K}$
- $\bar{y}_S = 108 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_O = 538 \text{ ppm}$ ,  $T = 503 \text{ K}$
- ◐  $\bar{y}_S = 592 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_O = 979 \text{ ppm}$ ,  $T = 478 \text{ K}$
- ◑  $\bar{y}_S = 108 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_O = 561 \text{ ppm}$ ,  $T = 443 \text{ K}$

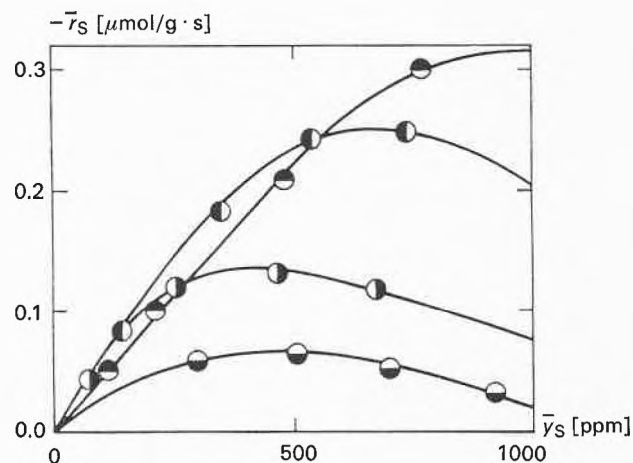


Abb. 3: Einfluss der Stickoxidkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Stickoxid.

- $\bar{y}_A = 513 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_O = 4917 \text{ ppm}$ ,  $T = 571 \text{ K}$
- $\bar{y}_A = 412 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_O = 11957 \text{ ppm}$ ,  $T = 482 \text{ K}$
- ◐  $\bar{y}_A = 96 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_O = 1001 \text{ ppm}$ ,  $T = 514 \text{ K}$
- ◑  $\bar{y}_A = 240 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_O = 3985 \text{ ppm}$ ,  $T = 433 \text{ K}$

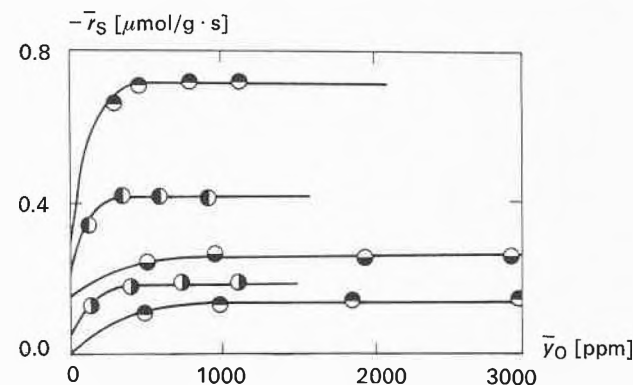


Abb. 4: Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Stickoxid.

- $\bar{y}_A = 609 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_S = 814 \text{ ppm}$ ,  $T = 538 \text{ K}$
- $\bar{y}_A = 373 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_S = 366 \text{ ppm}$ ,  $T = 518 \text{ K}$
- ◐  $\bar{y}_A = 959 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_S = 382 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$
- ◑  $\bar{y}_A = 641 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_S = 193 \text{ ppm}$ ,  $T = 495 \text{ K}$
- $\bar{y}_A = 1030 \text{ ppm}$ ,  $\bar{y}_S = 406 \text{ ppm}$ ,  $T = 468 \text{ K}$

Beispiele aufgezeichnet. Dabei wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten nach (4) berechnet:

$$\bar{r}_i(\bar{y}_A, \bar{y}_S, \bar{y}_O, T) = -\frac{N_{i0}^*}{W} \Delta x_i \quad (4)$$

$\bar{r}_i$	Gemessene Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/g · s]
$\bar{y}_i$	Mittlerer Molenbruch von Ammoniak (A), Stickoxid (S) und Sauerstoff (O)	[ppm]
$T$	Temperatur	[K]
$N_{i0}^*$	Eduktmolenstrom	[mol/s]
$W$	Katalysatormasse	[g]
$\Delta x_i$	Gemessener Umsatz	[-]

**4. Modelle**

Vergleicht man die Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten (Abb. 2-4), kommt man zum Schluss, dass Ammoniak, Stickoxid und Sauerstoff vom Kontakt adsorbiert werden. Wird angenommen, dass sich die Adsorption-Desorption der Edukte zu jedem Zeitpunkt der Reaktion im Gleichgewicht befinde, und wird die Adsorption der Produkte ( $N_2$ ,  $N_2O$  und  $H_2O$ ) vernachlässigt, so kann das folgende *Langmuir-Hinshelwood-Modell* aufgestellt werden:

$$r_1 = k_1 \frac{K_A y_A K_S y_S K_O y_O}{(1 + K_A y_A + K_S y_S)^2 (1 + K_O y_O)} \quad (5)$$

$$r_2 = k_2 \frac{K_A y_A K_O y_O}{(1 + K_A y_A + K_S y_S) (1 + K_O y_O)} \quad (6)$$

$$r_3 = k_3 \frac{K_A y_A K_S y_S}{(1 + K_A y_A + K_S y_S)^2} \quad (7)$$

$k_i$	Geschwindigkeitskonstante	[mol/g s]
$K_i$	Sorptionskonstante	[-]

Das vorliegende Modell basiert auf der Annahme, dass Stickoxid und Ammoniak an gleichen, Sauerstoff an anderen aktiven Zentren adsorbiert wird. Diesbezügliche Hinweise ergeben sich aus den Konzentrationsabhängigkeitskurven (Abb. 2-4).

Aus der Stöchiometrie der Hauptreaktionen folgen unmittelbar die Geschwindigkeitsgleichungen für die einzelnen Komponenten:

Ammoniakverbrauch:  $r_A = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (8)$

Stickoxidverbrauch:  $r_S = -r_1 - 1.5 r_3 \quad (9)$

Sauerstoffverbrauch:  $r_O = -0.75 (r_1 + r_2) \quad (10)$

Lachgasbildung:  $r_L = r_1 \quad (11)$

Um die Parameter quantitativ bestimmen zu können, wurde die Auswertung mittels Computer mit Hilfe des Programmes MNLWOOD durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Regressionscomputerprogramm, welches Parameter von nichtlinearen Funktionen nach dem Minimalisierungsverfahren von *Marquardt* [11] bestimmt. Als abhängige Variablen gelten dabei die Reaktionsgeschwindigkeiten von Ammoniak und Stickoxid und als unabhängige Variablen die Temperatur und die Konzentrationen an Ammoniak, Stickoxid und Sauerstoff. Für alle Parameter wurde eine Temperatur-

abhängigkeit nach Arrhenius angenommen. Die mittleren Fehlerbereiche wurden nach (12) bestimmt:

$$\Delta\beta = \beta \pm \frac{s(\beta)}{\sqrt{F}} \quad (12)$$

$\Delta\beta$	Fehlerbereich der Parameter
$\beta$	Geschätzter Parameter
$s(\beta)$	Standardabweichung der Parameter
$F$	Freiheitsgrade als Differenz der Anzahl Versuche und der Zahl der Parameter ( $F = 458$ )

In der untenstehenden Zusammenstellung sind die mit dem Computer berechneten Parameter mit den entsprechenden Fehlerbereichen zusammengestellt:

$k_{o1}$	=	39.93 ± 0.43 %	mmol/g s
$E_{a1}$	=	41.48 ± 0.43 %	kJ/mol
$k_{o2}$	=	380.8 ± 0.35 %	mmol/g s
$E_{a2}$	=	56.92 ± 0.37 %	kJ/mol
$k_{o3}$	=	109.7 ± 0.67 %	kmol/g s
$E_{a3}$	=	108.3 ± 0.47 %	kJ/mol
$K_{oA}$	=	144.8 ± 0.66 %	10 <sup>-8</sup>
$\Delta H_{aA}$	=	-72.19 ± 0.37 %	kJ/mol
$K_{oS}$	=	362.8 ± 0.83 %	10 <sup>-9</sup>
$\Delta H_{aS}$	=	-94.51 ± 0.39 %	kJ/mol
$K_{oO}$	=	201.0 ± 1.04 %	10 <sup>-8</sup>
$\Delta H_{aO}$	=	-43.27 ± 1.29 %	kJ/mol
$k_{oj}$	Stoßzahlfaktor	[mol/g s]	
$E_{aj}$	Aktivierungsenergie	[J/mol]	
$K_{oi}$	Adsorptionsfaktor	[-]	
$\Delta H_{ai}$	Adsorptionswärme	[J/mol]	

Eine ganze Anzahl weiterer Modelle, wie z. B. solche, nach denen Ammoniak, Stickoxid und Sauerstoff an gleichen aktiven Zentren adsorbiert werden oder die eine dissoziative Adsorption von Ammoniak oder Sauerstoff berücksichtigen, wurden ebenfalls getestet. Vielfach konnten anhand von Genauigkeitskriterien des Regressionscomputerprogrammes die Modelle verworfen werden. Um schlussendlich zwischen einigen Modellen entscheiden zu können und um das beschriebene Modell zu bestätigen, wurden einige simulierte Werte des Differentialgleichungssystems (13-17) mit entsprechenden Messdaten verglichen (Abb. 5):

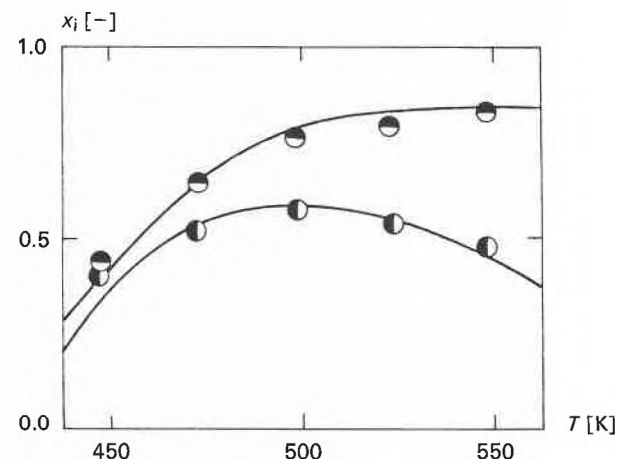


Abb.5: Simulierte und experimentell bestimmte Umsatzkurven von Ammoniak (●) und Stickoxid (○)  $\tau = 1 \text{ kg} \cdot \text{s/mol}$ .

$$\frac{dy_A}{d\tau} = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (13)$$

$$\frac{dy_S}{d\tau} = -r_1 - 1.5 r_3 \quad (14)$$

$$\frac{dy_O}{d\tau} = -0.75 (r_1 + r_2) \quad (15)$$

$$x_A = 1 - y_A/y_{A_0} \quad (16)$$

$$x_S = 1 - y_S/y_{S_0} \quad (17)$$

$$\tau = 0, y_{A_0} = y_{S_0} = 500 \text{ ppm}, y_{O_0} = 1\%$$

$\tau$	Strömungszahl ( $W/N_0^*$ )	[g · s/mol]
$x_i$	Umsatz	[-]
$y_i$	Molenbruch	[ppm]

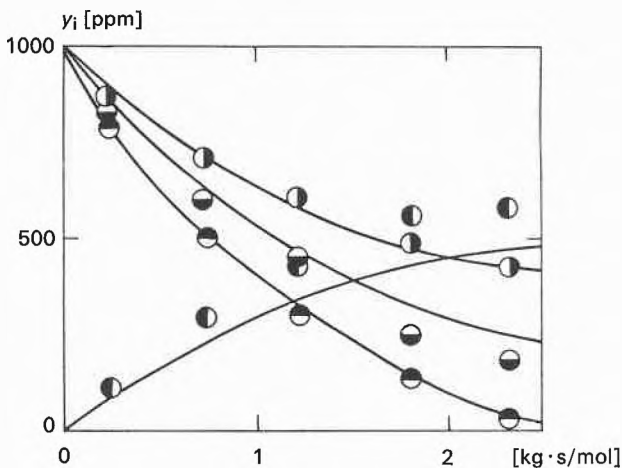


Abb. 6: Simulierte und experimentell bestimmte Konzentrationsprofile für Ammoniak (●), Stickoxid (◐), Sauerstoff (◑) und Lachgas (◒),  $T = 500 \text{ K}$ .

Ein analoges Differentialgleichungssystem war zu lösen, um Konzentrationsprofile in Abhängigkeit der Strömungszahl bei etwas veränderten Anfangsbedingungen zu simulieren (Abb. 6):

$$\tau = 0, y_{A_0} = y_{S_0} = y_{O_0} = 1000 \text{ ppm}, y_{L_0} = 0$$

## 5. Schlussfolgerungen

Wie gezeigt wurde, konnte zur Beschreibung der Stickoxidreduktion mit Ammoniak ein Modell gefunden

werden, das ebenfalls den Einfluss von Sauerstoff quantitativ zu beschreiben vermag. Dazu genügte die Bestimmung von drei kinetischen und drei Sorptionskonstanten mit ihren entsprechenden Temperaturabhängigkeiten. Das angenommene Langmuir-Hinshelwood-Modell, nach welchem Ammoniak und Stickoxid an anderen aktiven Zentren als Sauerstoff adsorbiert wird, konnte eindeutig erst nach Simulation von Messwerten im Integralreaktor bei höheren Sauerstoffkonzentrationen (1%) festgelegt werden. In diesem Sinne wurden die Resultate von Marquardt [2, 3] bestätigt, dass sich mit zunehmender Sauerstoffkonzentration die beschleunigende Wirkung von Sauerstoff einem maximalen Wert nähert und dann konstant bleibt. Über das mechanistische Verhalten der einzelnen Molekel und Molekelfragmente auf der Katalysatoroberfläche können keine direkten Aussagen gemacht werden. Die gefundenen quantitativen Beziehungen sind vielmehr als makrokinetisches Modell der Oberflächenreaktionen zu verstehen. Die in der Literatur bezüglich Mechanismus mehrmals vorgeschlagene dissoziative Adsorption von Ammoniak und Sauerstoff konnte nicht bestätigt werden.

## Literaturverzeichnis

- 1 J. G. E. Cohn, D. R. Steele und H. C. Andersen: US Patent 2975025 (1961).
- 2 M. Markvart und V. L. Pour: J. Catal., 7, 279 (1967).
- 3 M. Markvart und V. L. Pour: Chem. Prum., 19 (1), 8 (1969).
- 4 L. Bauerle, S. C. Wu und K. Nobe: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 14 (2) (1975) 123.
- 5 K. Otto, M. Shelef und J. T. Kummer: J. Phys. Chem., 74 (13) (1970) 2690.
- 6 Y. M. Fogel et al.: Kinet. Katal., 5 (1964) 942.
- 7 R. J. Pusateri, J. R. Kratzer und H. W. Manogue: A. I. Ch. E. J., 20 (2) (1974) 219.
- 8 J. J. Ostermaier: Low Temperature Oxidation of Ammonia over supported Platinum, University of Delaware, Ph. D., (1974) 204.
- 9 J. Ostermaier, J. R. Kratzer und W. H. Manogue: J. Catal., 33 (1974) 457.
- 10 H. C. Andersen und A. J. Haley: U. S. Patent 3079232 (1963).
- 11 D. W. Marquardt: J. Soc. Indus. Appl. Math., 11 (2) (1963) 431.

## Computerprogramm zur Bestimmung von Reaktionsparametern aus nicht-isothermen Konzentrations- und Temperaturdaten

J. J. Zwicky, Th. Bühlmann, M. Egli und G. Gut \*

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

### Summary

From non-isothermal concentration and temperature data, the kinetic parameters for heterogeneous chemical reactions have been estimated using a computer programme. The use of this programme is illustrated for two sets of experimental data.

\* dipl. Chem.-Ing. J. J. Zwicky, dipl. Chem.-Ing. Th. Bühlmann, dipl. Chem.-Ing. M. Egli und Prof. Dr. G. Gut (Korrespondenz ist an diesen Autor zu richten), Techn. Chem. Laboratorium der ETH, CH-8092 Zürich

### 1. Einleitung

Zur Ermittlung kinetischer Parameter sind in der Regel Umsatzdaten erforderlich, die unter isothermen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden. Bei Reaktionen mit grossen Wärmetönungen, insbesondere bei der heterogenen Gaskatalyse, ist es oft schwierig, die nötige Wärme zu- oder abzuführen. Als Folge davon ergibt sich zeitlich oder örtlich ge-

sehen ein nicht-linearer Temperaturverlauf. Um solche Probleme lösen zu können, wurde ein Computerprogramm aufgebaut, das aus Temperaturprofilen und den dazugehörigen zeit- und temperaturabhängigen Bewegungsgleichungen die kinetischen Parameter von Reaktionen zu bestimmen vermag.

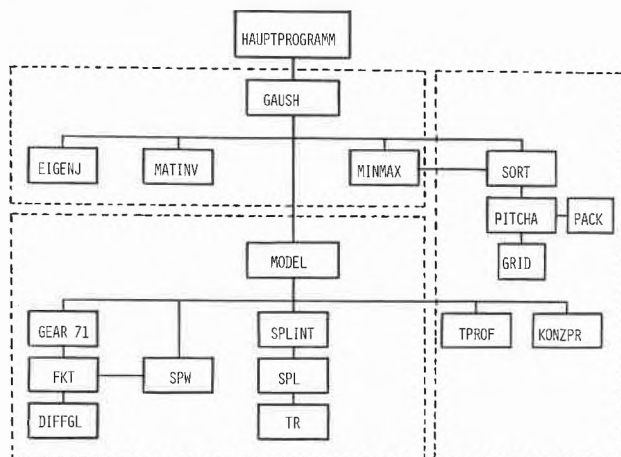


Abb. 1: Fliessbild des Programmes.

## 2. Programm

Das Programm (Abb. 1) besteht aus drei Hauptteilen: den statistischen, den Modell- sowie den Output-Subroutinen.

### 2.1 Statistischer Teil (GAUSH, EIGENJ, MATINV, MINMAX)

Diese Subroutinen wurden der Programmbibliothek des TCL der ETH Zürich entnommen und dem Rest des Programmes angepasst. Sie basieren auf der Minimierungsmethode von *Marquardt* [1], welche versucht, die Parameter einer nicht-linearen Funktion durch verschiedene Iterationsmethoden zu bestimmen. Dabei wird die Quadratsumme der Differenz zwischen experimentellem und berechnetem Wert einer Variable minimalisiert.

### 2.2 Modell-Teil

Dieser Programmteil dient hauptsächlich der Integration der Modellgleichungen und der Verarbeitung der Temperaturdaten.

Integrations-Subroutinen (GEAR 71, FKT, DIFFGL): Die Integrationsroutine GEAR 71 wurde von *Gear* [2] übernommen und von *Friedli* [3] an der ETH Zürich bearbeitet. Sie dient der Integration eines gewöhnlichen Differentialgleichungssystems 1. Ordnung (steif oder nicht-steif). Für nicht-steife Systeme steht ein explizites lineares Mehrschrittverfahren (Adams Prediktor Korrektor) zur Verfügung. Steife\* Systeme können über ein steif stabiles, implizites, lineares Mehrschrittverfahren (Prediktor Korrektor) bearbeitet werden. Beide

\* Ein Differentialgleichungssystem heisst steif, wenn es sehr rasch abklingende Lösungskomponenten besitzt, d.h. wenn gewisse Eigenwerte der Jacobi-Matrix grosse negative Realteile aufweisen.

Verfahren steuern sowohl die Ordnung als auch die Schrittweite automatisch.

Da die Integrationsroutine nicht genau an der oberen Grenze  $t_1$  abbricht, sondern erst bei deren Überschreitung, müssen die Werte  $YY(t_1)$  aus den gelieferten  $YY(t_E)$  ( $t_E > t_1$ ) durch Interpolation bestimmt werden. GEAR 71 benötigt eine Subroutine FKT, die das Differentialgleichungssystem definiert. Da FKT noch Nebenberechnungen durchführt, wurde aus praktischen Gründen noch eine weitere Subroutine (DIFFGL) angebaut; diese enthält nunmehr die Differentialgleichungen des kinetischen Modells; der Rest des Programmes kann in einem Binärdeck zusammengefasst werden.

Temperatur-Subroutinen (SPLINE, SPL, TR, SPW): Die Temperatur zu einer beliebigen Zeit zwischen zwei Temperatur-Zeit-Stützwerten kann durch lineare Interpolation nur ungenau ermittelt werden. Bei wenigen Stützwerten und bewegtem Temperaturprofil entsteht nämlich bei der Angleichung in den Maxima ein relativ grosser Fehler. Ausserdem ist der Temperaturverlauf an solchen Stützstellen unstetig, d.h. es existieren an diesen Stellen keine Ableitungen mit definiertem Wert. Dies hätte zur Folge, dass nur ein Integrationsverfahren mit fester Schrittlänge verwendet werden könnte, da für eine automatische Schrittweitensteuerung die Ableitungen benötigt werden. Um dies zu umgehen, wurden die Temperaturmesspunkte durch eine stetige Funktion, d.h. im vorliegenden Fall durch kubische SPLINE-Funktionen angenähert. Aus der Definition folgt für die allgemeine Form dieser Polynome dritten Grades:

$$S(x) = a_i + b_i(x - x_i) + c_i(x - x_i)^2 + d_i(x - x_i)^3 \quad (1)$$

wobei  $i = 0, \dots, N-2$ .

Das verwendete Programm stammt von *Axmacher* [4] und wurde von *Egli* [5] weiterentwickelt.

Die Subroutine TR dient der Lösung des linearen Gleichungssystems, das die vier Koeffizienten als Unbekannte [aus der Gesamtdefinition von  $S(x)$ ] enthält. Zu den Temperaturwertepaaren, die eingelesen werden, bestimmt SPL die Koeffizienten  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  und  $d_i$ . Schliesslich werden in SPLINT die Interpolationen über den ganzen Temperaturbereich und das Abspeichern der berechneten Koeffizienten vorgenommen. SPW wird für jede Temperaturstelle, die bei der Integration benötigt wird, aufgerufen. SPW setzt je nach Versuch und Grösse der aktuellen Verweilzeit die entsprechenden, in SPLINT abgespeicherten Koeffizienten in die kubischen Gleichungen ein und berechnet die Temperatur.

### 2.3 Output-Teil (SORT, PITCHA, PACK, GRID, TPROF, KONZPR)

SORT, PITCHA, GRID und PACK dienen der Darstellung und dem Druck der berechneten statistischen Grössen, die eine Kontrolle der Qualität der Optimierung erlauben.

TPOF wurde geschrieben, um einen Vergleich der Temperaturen in einem Reaktor für verschiedene Versuche zu ermöglichen. Durch die Bestimmung der minimalen Temperatur (z.B. Eintrittstemperatur im Falle einer heterogenen Gaskatalyse) wurde zudem die Möglichkeit geschaffen, das Profil mit dieser Temperatur als relativen Nullpunkt darzustellen. Man kann also wählen, ob man das absolute Temperaturprofil oder die Übertemperatur ausgedrückt haben will (siehe Beispiele).

Üblicherweise wird eine Optimierung durch eine Simulation (mit den optimierten Parametern) ergänzt, um experimentelle mit berechneten Werten oder um verschiedene Modelle miteinander zu vergleichen. Die Subroutine KONZPR erlaubt, dieses manchmal recht aufwendige Vorgehen zu umgehen. Der Vergleich wird für jeden Versuch direkt angestellt und je nach Wunsch auf Film oder auf Papiergrossformat (sogenannter Benson-plot) gedruckt (siehe Beispiele).

3. Anwendung

Das Programm wurde für 5 abhängige, 4 unabhängige Variablen und 20 Versuche ausgelegt, wobei die totale Anzahl Messstellen pro abhängige Variable auf 100

beschränkt ist. Diese Dimensionierung wird durch den Platzbedarf im zur Verfügung stehenden Computer bestimmt. Eine Umdimensionierung ist aber jederzeit möglich. Ferner wurde eine Gewichtung sowohl für die abhängigen Variablen als auch für die einzelnen experimentellen Daten eingebaut; Hyka [6]. Neben den optimierten Parametern [COEF .B(I)] enthält der Output folgende Grössen:

- die Standardabweichung der Parameter (S.E. COEF),
- T-VALUE (calc.); dieser Wert gibt einen Anhaltspunkt, mit welcher Sicherheit der Koeffizient ungleich Null ist,
- T-VALUE (Table); T ist eine Funktion der restlichen Freiheitsgrade und der gewünschten Vertrauensgrenzen und kann auch Tabellen entnommen werden,
- die 95% igen Vertrauensgrenzen,
- die Restquadratsumme,
- den Vergleich zwischen experimentellen (OBS Y) und berechneten (FITTED Y) Werten sowie die Differenz der beiden \*,

\* Diese Tabellen sind bei den Beispielen aus Platzmangel nicht vollständig reproduziert.

IND.VAR(I)	NAME	COEF.B(I)	S.E. COEF.	T-VALUE (CALC.)	T-VALUE (TABLE)	95 CONFIDENCE LIMITS	
						LOWER	UPPER
1	K1 -04	8.15743E+00	9.11E-02	89.5	1.96	7.98E+00	8.34E+00
2	E1 +04	1.62849E+00	1.87E-02	87.3	1.96	1.59E+00	1.67E+00
3	K2 -04	2.74656E+00	2.69E-02	102.5	1.96	2.69E+00	2.80E+00
4	E2 +04	2.71445E+00	3.02E-02	89.9	1.96	2.66E+00	2.77E+00

T-VALUE (CALC.) = B(I) / S.E. COEF.

NO. OF OBSERVATIONS 252  
 NO. OF COEFFICIENTS 4  
 RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM 248  
 RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE 5.67055155E-02  
 RESIDUAL MEAN SQUARE 3.21551549E-03  
 RESIDUAL SUM OF SQUARES 7.97447841E-01

----- ORDERED BY COMPUTER INPUT -----				----- ORDERED BY WEIGHTED RESIDUALS -----				
IDENT.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL (OBS. Y - FITTED Y)	IDENT.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL (WEIGHTED)	SEQ.
1	1.44000E+00	1.44000E+00	0.	28	1.83000E+00	1.61187E+00	2.19133E-01	1
2	1.42500E+00	1.43381E+00	-7.80519E-03	27	1.80000E+00	1.59114E+00	2.08855E-01	2
7	1.42000E+00	1.41251E+00	7.49622E-03	26	1.74000E+00	1.56990E+00	1.73099E-01	3
4	1.38400E+00	1.38487E+00	-8.68751E-04	25	1.68000E+00	1.54581E+00	1.31927E-01	4
5	1.31600E+00	1.34870E+00	-3.27047E-02	23	1.60000E+00	1.48463E+00	1.15366E-01	5
6	1.30500E+00	1.31796E+00	-1.29553E-02	24	1.63000E+00	1.51916E+00	1.10818E-01	6
7	1.30300E+00	1.28964E+00	1.33626E-02	11	1.04900E+00	9.46123E-01	1.02877E-01	7
8	1.29800E+00	1.26979E+00	2.82109E-02	10	9.91000E-01	8.88392E-01	1.02608E-01	8
9	1.29200E+00	1.23453E+00	5.74719E-02	11	9.34000E-01	8.32843E-01	1.01157E-01	9
10	1.27700E+00	1.20585E+00	7.01546E-02	10	1.09700E+00	9.37482E-01	9.95180E-02	17
11	1.21600E+00	1.17756E+00	6.84374E-02	9	1.01900E+00	9.35619E-01	8.33812E-02	11
12	1.19300E+00	1.14774E+00	4.52610E-02	21	8.30000E-01	7.50844E-01	7.91556E-02	12
13	1.15000E+00	1.11878E+00	3.12152E-02	9	1.11900E+00	1.04168E+00	7.73240E-02	13
14	1.11900E+00	1.09059E+00	2.84119E-02	22	1.53000E+00	1.45401E+00	7.53885E-02	14
15	1.07800E+00	1.06339E+00	1.46369E-02	12	8.46000E-01	7.73775E-01	7.22245E-02	15
16	1.04600E+00	1.03911E+00	7.49267E-03	23	8.70000E-01	7.97777E-01	7.22228E-02	16
17	9.84000E-01	9.89603E-01	-1.40722E-03	26	8.90500E-01	8.18490E-01	7.20100E-02	17
18	9.40000E-01	9.44571E-01	-4.57112E-03	22	8.51500E-01	7.79648E-01	7.18515E-02	18
19	8.96000E-01	9.05774E-01	-9.77424E-03	21	7.73500E-01	7.02240E-01	7.12605E-02	19
20	8.45000E-01	8.66198E-01	-2.11979E-02	10	1.27700E+00	1.20585E+00	7.01546E-02	20
21	8.28000E-01	8.34533E-01	-6.53274E-03	28	7.99000E-01	7.83342E-01	6.85576E-02	21
22	7.89000E-01	7.90590E-01	-1.69352E-03	11	1.24600E+00	1.17756E+00	6.84374E-02	22
23	7.41000E-01	7.56114E-01	-1.51413E-02	12	9.73000E-01	9.05499E-01	6.75018E-02	23
24	7.03000E-01	7.23620E-01	-2.06198E-02	25	9.00000E-01	8.34635E-01	6.53646E-02	24
25	6.77000E-01	6.92590E-01	-1.56796E-02	28	9.17000E-01	8.53614E-01	6.33862E-02	25

Abb. 2: Output Beispiel 1, 4 angepasste Koeffizienten (k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>).

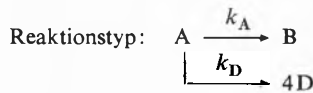
- die Korrelationsmatrix,
- die Hazensche Gerade,
- die Darstellung der berechneten Werte gegen deren Abweichung.

4. Beispiele

Zur Illustration sind nachfolgend zwei Beispiele aufgeföhrt.

Beispiel 1:

Heterogene Gaskatalyse, Messdaten aus einem Pilot-Reaktor (5 Versuche).



Modell:  $-\frac{dc_A}{dt} = (k_A + k_D) c_A$  (2)

$$\frac{dc_B}{dt} = k_A c_A$$
 (3)

$$\frac{dc_D}{dt} = 4 k_D c_A$$
 (4)

Die Temperaturabhängigkeit von  $k_A$  und  $k_D$  wurde über die Transformation der Arrhenius-Ansätze nach

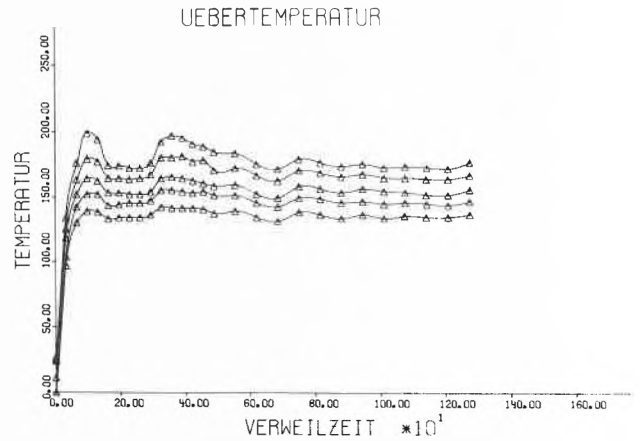


Abb.3: Temperaturprofile Beispiel 1 (5 Versuche).

Himmelblau [7] (Gleichungen (5) und (6)) angeglichen (TM = mittlere Temperatur):

$$k_A = k_1 \exp \left[ \left( -\frac{E_1}{R} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{TM} \right) \right]$$
 (5)

$$k_D = k_2 \exp \left[ \left( -\frac{E_2}{R} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{TM} \right) \right]$$
 (6)

Optimierungsdaten (Reaktionsparameter, Standardabweichungen, T-Werte, Vertrauensgrenzen, Rest-

IND. VAR(I)	NAME	COEF. B(I)	S.E. COEF.	T-VALUE (CALC.)	T-VALUE (TAELE)	95 CONFIDENCE LIMITS	
						LOWER	UPPER
1	QD0	2.6247PE+00	8.53E-03	307.5	1.96	2.61E+00	2.64E+00
2	ED	1.01139E+01	2.78E-01	48.5	1.96	9.70E+00	1.05E+01
3	QB0	5.39414E+00	6.52E-02	81.5	1.96	5.26E+00	5.52E+00
4	EE	4.48566E+00	6.33E-02	70.9	1.96	4.37E+00	4.61E+00
5	K01M	2.85792E+00	1.15E-02	247.6	1.96	2.84E+00	2.88E+00
6	EA1	1.37299E+01	4.76E-02	288.7	1.96	1.36E+01	1.38E+01
7	K02M	6.51799E+00	1.93E-02	338.4	1.96	6.48E+00	6.56E+00
8	EA2	8.27119E+00	6.97E-02	136.4	1.96	8.15E+00	8.39E+00

T-VALUE (CALC.)=B(I)/S.E.COEFF.

NO. OF OBSERVATIONS	300
NO. OF COEFFICIENTS	8
RESIDUAL DEGREES OF FREEDOM	292
RESIDUAL ROOT MEAN SQUARE	5.37446901E-02
RESIDUAL MEAN SQUARE	2.88849179E-03
RESIDUAL SUM OF SQUARES	8.43439581E-01

-----ORDERED BY COMPUTER INPUT-----				-----ORDERED BY WEIGHTED RESIDUALS-----				
IDENT.	OBS. Y	FITTED Y	RESIDUAL (CES.Y-FITTED Y)	IDENT.	CES. Y	FITTED Y	RESIDUAL (WEIGHTED)	SEQ.
1	1.00000E+00	1.00000E+00	0.	98	9.51000E-01	7.55009E-01	2.35991E-01	1
2	7.91000E-01	8.65044E-01	-7.40441E-02	100	4.55000E-01	2.99812E-01	1.95188E-01	2
3	6.40000E-01	6.60225E-01	-4.02245E-02	80	7.27000E-01	5.38160E-01	1.88840E-01	3
4	4.92000E-01	5.28149E-01	-3.61487E-02	6	7.80000E-01	6.09825E-01	1.76375E-01	4
5	2.70000E-01	2.75688E-01	-5.88774E-03	86	6.16000E-01	4.44189E-01	1.71811E-01	5
6	7.30000E-02	5.36570E-02	1.93430E-02	79	5.01000E-01	3.44026E-01	1.56974E-01	6
7	5.00000E-03	6.66691E-04	4.34111E-03	58	2.34000E-01	1.02124E-01	1.31876E-01	7
8	0.	-5.68878E-05	5.98878E-05	57	4.99000E-01	3.68446E-01	1.30552E-01	8
8	0.	-2.46131E-06	2.46131E-06	100	8.14000E-01	7.00564E-01	1.13436E-01	9
1	1.00000E+00	1.00000E+00	0.	60	1.70000E-01	6.33517E-02	1.06608E-01	10
2	7.61000E-01	8.05923E-01	-4.45234E-02	31	6.73000E-01	5.66766E-01	1.04234E-01	11
3	5.77000E-01	6.21125E-01	-5.44254E-02	7	4.62000E-01	3.63181E-01	9.88188E-02	12
4	3.71000E-01	4.16207E-01	-4.77068E-02	73	1.01000E-01	5.17234E-03	5.58277E-02	13
5	1.84000E-01	2.03634E-01	-1.96343E-02	72	1.78000E-01	8.25363E-02	9.54637E-02	14
6	4.00000E-03	8.28436E-03	-4.38436E-03	6	7.24000E-01	6.30284E-01	9.37158E-02	15
7	0.	2.62029E-03	-2.62029E-03	63	5.55000E-01	4.61734E-01	5.32661E-02	16
8	0.	-5.36710E-05	5.36710E-05	64	2.05000E-01	1.18496E-01	8.65017E-02	17
9	0.	-3.77494E-05	3.77494E-05	99	9.84000E-01	9.00588E-01	8.34125E-02	18
14	1.00000E+00	1.00000E+00	0.	62	7.08000E-01	6.25142E-01	8.28579E-02	19
25	7.72000E-01	7.54080E-01	-2.20799E-02	8	2.60000E-01	2.00693E-01	7.91066E-02	20
26	5.66000E-01	6.13269E-01	-4.72687E-02	76	6.97000E-01	6.20935E-01	7.60650E-02	21

Abb.5: Output Beispiel 2; 8 angepasste Koeffizienten ( $k_{1m}, k_{2m}, E_{A1}, E_{A2}, Q_{B0}, Q_{D0}, E_B, E_D$ ).

summenquadrate) sowie Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Werten (nicht vollständig) sind aus Abb. 2 (Seite 24) ersichtlich, die Temperaturprofile aus Abb. 3 und ein Konzentrationsprofil aus Abb. 4.

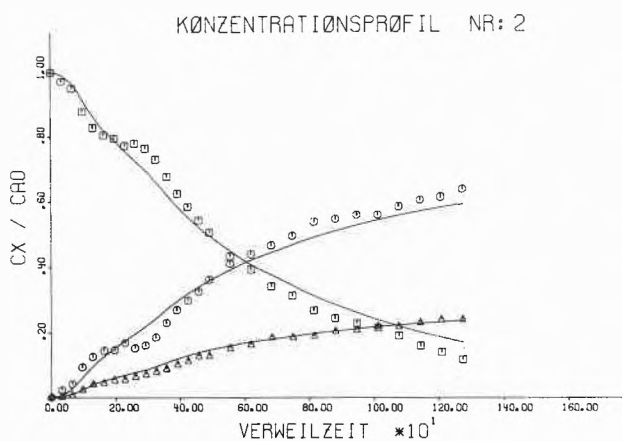
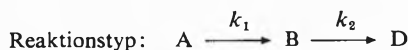


Abb. 4: Konzentrationsprofil No. 2, Beispiel 1\*.

\* Die Punkte entsprechen den experimentellen Werten, die Kurven den berechneten Daten.

Beispiel 2:

Flüssigphasenkatalyse, Extremfall: isothermer Temperaturverlauf (12 Versuche).



Modell: 
$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 m_K c_A}{c_A + Q_B c_B + Q_D c_D} \quad (7)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 m_K c_A - k_2 m_K Q_B c_B}{c_A + Q_B c_B + Q_D c_D} \quad (8)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{k_2 m_K Q_B c_B}{c_A + Q_B c_B + Q_D c_D} \quad (9)$$

$$Q_B = \frac{k_B}{k_A} \quad (10)$$

$$Q_D = \frac{k_D}{k_A} \quad (11)$$

$$k_1 = k_{1m} \exp \left[ \left( -\frac{E_{A1}}{R} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{TM} \right) \right] \quad (12)$$

$$k_2 = k_{2m} \exp \left[ \left( -\frac{E_{A2}}{R} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{TM} \right) \right] \quad (13)$$

$$Q_B = Q_{B0} \exp \left[ \left( -\frac{E_B}{R} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{TM} \right) \right] \quad (14)$$

$$Q_D = Q_{D0} \exp \left[ \left( -\frac{E_D}{R} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{TM} \right) \right] \quad (15)$$

Die Optimierungsdaten können Abb. 5 (Seite 25), die Temperaturprofile Abb. 6, die Konzentrationsprofile Abb. 7 und 8 entnommen werden.

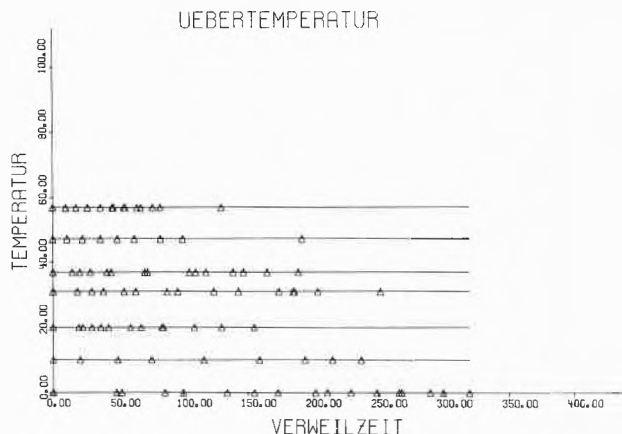


Abb. 6: Temperaturprofile Beispiel 2 (12 Versuche).

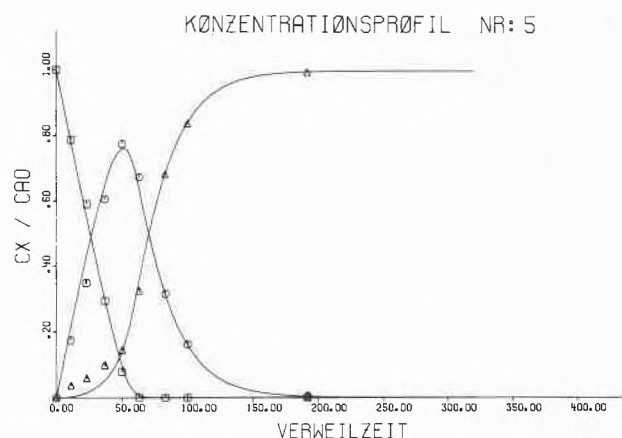


Abb. 7: Konzentrationsprofil No. 5, Beispiel 2\*.

\* Die Punkte entsprechen den experimentellen Werten, die Kurven den berechneten Daten.

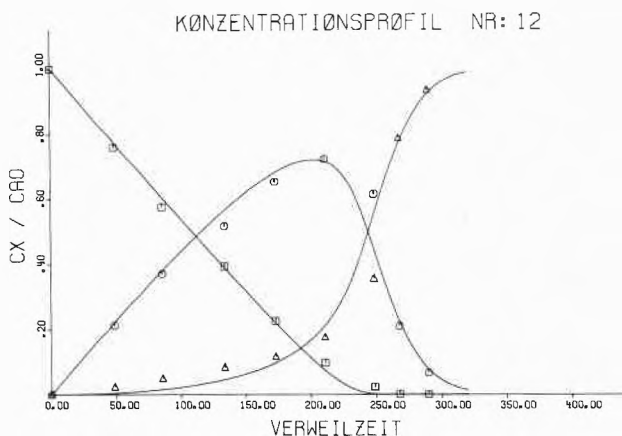


Abb. 8: Konzentrationsprofil No. 12, Beispiel 2\*.

\* Die Punkte entsprechen den experimentellen Werten, die Kurven den berechneten Daten.

Literatur

- 1 D. W. Marquardt: J. Soc. Ind. Appl. Math. 11 No. 2 (1963) 431.
- 2 C. W. Gear: "Numerical initial value problems in ordinary differential equations". Prentice Hall (1971).

- 3 A. Friedli: Numeriker Gruppe, Seminar für angewandte Mathematik, ETH-Zürich (1975).
- 4 G. Jordan-Engel: Formelsammlung zur numerischen Mathematik mit FORTRAN-IV-Programmen.
- 5 M. Egli: Diplomarbeit ETH Zürich (1976).
- 6 J. Hyka: Private Mitteilung, Techn. chem. Laboratorium ETH Zürich (1975).
- 7 D. M. Himmelblau: "Process analysis by statistical methods". Wiley, New York, 195 (1970).

## Kopplung von Stofftransport, Reaktion und Desaktivierung bei trägergebundener Glucoseoxidase und Katalase

K. Buchholz und M. Reuss\*

DECHEMA, Frankfurt, und Technische Hochschule, Berlin

Trägergebundene Enzyme werfen die Probleme auf, die aus der klassischen heterogenen Katalyse bekannt sind. Der katalytische Prozess hängt von gekoppelten Stofftransport- und Reaktionsschritten ab, denen sich die Desaktivierung der aktiven Zentren überlagert.

Im hier vorgestellten Beispiel handelt es sich um ein System mit zwei gekoppelten Enzymreaktionen. Die durch Glucoseoxidase (GOD) katalysierte Reaktion folgt einer Doppelsubstratkinetik. Die Substrate der Glucoseoxidase, Glucose (G) und Sauerstoff (O<sub>2</sub>), müssen aus der freien Lösung an die Trägeroberfläche und von dort ins Innere der porösen Matrix an die katalytisch aktiven Zentren diffundieren (Abb. 1). Glucose wird durch GOD zu Gluconolacton oxidiert, das zur Gluconsäure hydrolysiert. Das hierbei reduzierte Enzym wird mit O<sub>2</sub> reoxidiert, als Nebenprodukt entsteht H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Da letzteres Enzyme inaktiviert [1], wird auch Katalase (KAT) im Träger gebunden, die das Peroxid in H<sub>2</sub>O und 1/2 O<sub>2</sub> spaltet und damit seine Konzentration auf einem niedrigen Niveau hält.

### Experimentelles und Ergebnisse

Das Präparat wurde von der Boehringer Mannheim GmbH zur Verfügung gestellt. GOD und KAT sind zusammen in einer Matrix aus quervernetztem Polyacrylamid gebunden [2], der Partikeldurchmesser des Granulats liegt in der Größenordnung von 0,4 mm. Die Untersuchungen wurden in Rührgefäßen i. a. bei pH 5 und 25°C durchgeführt. Bei verschiedenen Substratkonzentrationen wurden Anfangsgeschwindigkeiten, Zeit-Umsatzkurven des O<sub>2</sub>-Verbrauchs in luftdichten Rührgefäßen und Konzentrationsverläufe in belüfteten, kontinuierlich betriebenen Rührgefäßen gemessen. G-, O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen wurden jeweils ermittelt, die Bildung von Gluconsäure (G<sub>s</sub>) durch automatische Titration verfolgt. Zur Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten im Träger wurde die Effusion von K-Gluconat aus dem Granulat im Rührgefäß untersucht.

Die Ergebnisse wurden zunächst in Form makrokinetischer Daten dargestellt [3]. Sie weisen auf starke

\* Dr. K. Buchholz, DECHEMA, Postfach 970 146, D-6000 Frankfurt/Main 97

Prof. Dr. M. Reuss, Institut für Gärungsgewerbe und Biotechnologie, Seestr. 13, D-1000 Berlin

Diffusionshemmung beider Schritte der durch GOD katalysierten Reaktion hin: Es treten Abweichungen von dem für das homogene System bekannten kinetischen Zeitgesetz [4] auf. Die Verhältnisse der entsprechenden formalkinetischen Konstanten für das heterogene System sind verändert, die scheinbaren Aktivierungsenergien erheblich herabgesetzt. Die gekoppelten enzymatischen Reaktionen, die durch GOD und KAT katalysiert werden, verlaufen um Faktoren von 2 bis 3 effektiver als die entkoppelten Einzelreaktionen. In den beiden Grenzfällen, in denen die Oxidationsgeschwindigkeit durch niedrige Glucosekonzentration

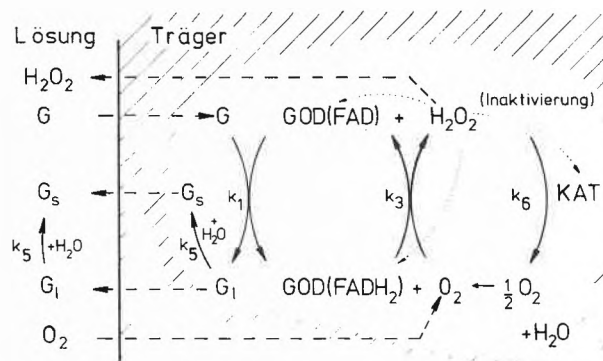


Abb. 1: Vereinfachtes Schema der Transport- und Reaktionsschritte (FAD: Coenzym der GOD, G: Glucose, G<sub>1</sub>: Gluconolacton, G<sub>s</sub>: Gluconsäure).

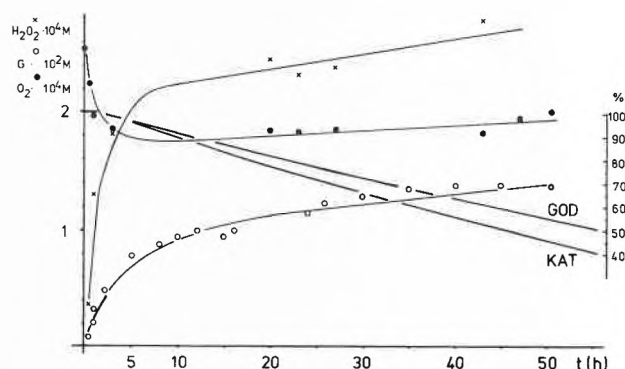


Abb. 2: Kontinuierliche Reaktion im belüfteten Rührgefäß, Konzentrationsverläufe. Die aus den Stoffbilanzen berechneten Aktivitäten der Enzyme als Zeitfunktion sind in Prozent eingetragen.

(< 5 · 10<sup>-4</sup> mol/l) bzw. durch die O<sub>2</sub>-Konzentration (O<sub>2</sub> < 2 · 10<sup>-4</sup>, G > 3 · 10<sup>-2</sup> mol/l) limitiert wird, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr stark von der Partikelgrösse abhängig. Das deutet darauf hin, dass die Geschwindigkeiten der jeweiligen Reaktionschritte von der Diffusionsgeschwindigkeit des entsprechenden Substrats bestimmt sind.

Die Desaktivierung beider Enzyme durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ergibt sich aus Abb. 2. Im kontinuierlichen Versuch steigt die Glucosekonzentration nach der Einlaufphase langsam weiter an, es wird kein stationärer Zustand erreicht. Aus den Bilanzen für G und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ergeben sich die Aktivitäten für GOD und KAT als Zeitfunktion.

**Mathematisches Modell für die Kopplung von Diffusion, Reaktion und Desaktivierung**

*1. Stationär*

Ein Modell für die Kopplung der GOD-katalysierten Reaktion mit Diffusion wurde in [5] gegeben. Zur mathematischen Beschreibung der in unseren Experimenten beobachteten Phänomene ist es notwendig, eine ganze Reihe von z. T. schwerwiegenden Vereinfachungen vorzunehmen. Von den Voraussetzungen sind insbesondere zu benennen:

1. Kugelgestalt des Trägers,
2. Transportvorgänge im Innern des Trägers lassen sich durch den Mechanismus einer effektiven Diffusion analog zur molekularen Diffusion beschreiben,
3. der Träger ist gleichmässig mit Enzymen belegt.

Mass balance G:

$$D_G \left[ \frac{d^2 G}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dG}{dr} \right] = V_{GOD}^{max} \frac{G \cdot O_2}{K_G G + K_G O_2 + O_2 G}$$

Mass balance O<sub>2</sub>:

$$D_{O_2} \left[ \frac{d^2 O_2}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dO_2}{dr} \right] = V_{GOD}^{max} \frac{G \cdot O_2}{K_G G + K_G O_2 + O_2 G} - \frac{1}{2} V_{CAT}^{max} \frac{H_2 O_2}{K_{H_2 O_2} + H_2 O_2}$$

Mass balance H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

$$D_{H_2 O_2} \left[ \frac{d^2 H_2 O_2}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dH_2 O_2}{dr} \right] = \frac{V_{CAT}^{max} H_2 O_2}{K_{H_2 O_2} + H_2 O_2} - V_{GOD}^{max} \frac{G \cdot O_2}{K_G G + K_G O_2 + O_2 G}$$



Abb. 3: Mathematisches Modell für die Kopplung von Diffusion und Reaktion von Glucose (G), Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). V<sub>GOD</sub><sup>max</sup>, V<sub>CAT</sub><sup>max</sup> = maximale Reaktionsgeschwindigkeiten; D<sub>G</sub>, D<sub>O<sub>2</sub></sub> und D<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>, effektive Diffusionskoeffizienten.

Wendet man den Satz von der Erhaltung der Masse an einem differentiellen Kugелеlement auf alle drei Reaktionskomponenten (G, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) an, erhält man das in Abb. 3 dargestellte System von Differentialgleichungen. Dabei wird angenommen, dass sich die Reaktionen gemäss der von den homogenen Systemen her bekannten Kinetik beschreiben lassen. Die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Spaltung verläuft faktisch nach einer Reaktion erster Ordnung bezüglich H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (grosse Michaelis-Konstante

K<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>). Die Reaktion des Sauerstoffs mit der Glucose soll der gezeigten Doppelsubstratkinetik folgen [vgl. 4]. Der Reaktionsweg ist vereinfacht in Abb. 1 wiedergegeben. Das Differentialgleichungssystem stellt ein nichtlineares Randwertproblem dar, zu dessen Lösung für jede Komponente zwei Randbedingungen anzugeben sind. Diese Randbedingungen sind in Abb. 4 angeführt. Die erste Gleichung für den Sauerstoff beinhaltet die Forderung, dass der flächenbezogene Diffusionsstrom an der Oberfläche der Kugel (r = R) gleich dem durch Diffusion und/oder Konvektion an die Kugel transportierten Stoffstrom ist. Dieser spezifische Stoffstrom berechnet sich aus dem Produkt der Stoffübergangszahl Flüssig-Fest k<sub>s</sub> und der Konzentrationsdifferenz des Sauerstoffs im Kern der Flüssigkeit O<sub>2L</sub> und an der Oberfläche der Kugel O<sub>2S</sub>. Im stationären Zustand muss dieser Stoffstrom Q<sub>O<sub>2</sub></sub> gleich dem aus der Gasphase in die Flüssigkeit absorbierten Sauerstoffmenge sein. Der Absorptionsvorgang Gas-Flüssig wird durch das Produkt des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten k<sub>L</sub>a und der Differenz aus den Konzentrationen des Sauerstoffs an der Phasengrenzfläche O<sub>2</sub><sup>\*</sup> und im Kern der Flüssigkeit O<sub>2L</sub> beschrieben. Entsprechend dem volumetrischen Stoffübergang Gas-Flüssig tritt im Stoffübergang Flüssig-Fest nun die spezifische Phasengrenzfläche a<sub>s</sub> auf. Aus der Addition beider Teilwiderstände lässt sich daraufhin ein volumetrischer Stoffdurchgangskoeffizient β definieren. Dieser erlaubt die Berechnung des Sauerstoffstromes aus der Differenz der Konzentrationen an den Phasengrenzflächen Gas-Flüssig und Flüssig-Fest (O<sub>2</sub><sup>\*</sup>-O<sub>2S</sub>). Für die Glucose wird der Stofftransport an die Kugeloberfläche vernachlässigt, so dass die Konzentration bei r = R gleichgesetzt wird der Konzentration im Kern der Flüssigkeit G<sub>0</sub>. Die Randbedingung für das Wasserstoffperoxid beinhaltet die Forderung, dass die durch Diffusion aus der Kugel austre-

$$\begin{aligned}
 & r=R \\
 & O_2: D_{O_2} \left( \frac{dO_2}{dr} \right)_{r=R} = k_s (O_{2L} - O_{2S}) \quad , \text{ or if} \\
 & \quad Q_{O_2} = k_L a (O_2^* - O_{2L}) = k_s a_s (O_{2L} - O_{2S}) \\
 & \quad \frac{1}{\beta} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k_s a_s} \\
 & D_{O_2} \left( \frac{dO_2}{dr} \right)_{r=R} = \frac{Q_{O_2}}{a_s} (O_2^* - O_{2S}) \\
 & \text{---} \\
 & G: \quad G|_{r=R} = G_0 \\
 & \text{---} \\
 & H_2 O_2: D_{H_2 O_2} \left( \frac{dH_2 O_2}{dr} \right)_{r=R} = - \frac{v}{F_s} (H_2 O_2)_{r=R} \\
 & \text{---} \\
 & r=0 \\
 & \frac{dG}{dr} \Big|_{r=0} = \frac{dO_2}{dr} \Big|_{r=0} = \frac{dH_2 O_2}{dr} \Big|_{r=0} = 0
 \end{aligned}$$

Abb. 4: Randbedingungen an der Kugeloberfläche (r = R) und Kugelmitte (r = 0).

k<sub>a</sub>a<sub>s</sub>, k<sub>L</sub>a = volumetrische Stoffübergangszahlen Flüssig-Fest, Gas-Flüssig; β = volumetrischer Stoffdurchgangskoeffizient; O<sub>2</sub><sup>\*</sup>, O<sub>2L</sub>, O<sub>2S</sub> = Konzentrationen des Sauerstoffs an der Phasengrenzfläche Gas-Flüssig, im Kern der Flüssigkeit und an der Kugeloberfläche; θ = Durchflussrate des Rührkessels; F<sub>s</sub> = Gesamtphasengrenzfläche Flüssig-Fest.

tende gleich der den Kessel verlassenden Wasserstoffperoxidmenge sein muss.  $\vartheta$  ist dabei der Volumenstrom der Flüssigkeit. Schliesslich müssen aus Symmetriegründen sämtliche Konzentrationsgradienten in der Kugelmittle gleich Null sein.

Das Gleichungssystem (Abb. 3) mit den Randbedingungen (Abb. 4) wurde numerisch mit Hilfe der Methode der Quasilinearisierung in Verbindung mit einem finiten Differenzenverfahren auf dem Digitalrechner (PDP 10/Digital Equipment) gelöst. Abb. 5 zeigt Beispiele der erzielten Ergebnisse in Form von dimensionslosen Profilen im Innern der Kugel. Die Konzentrationen werden im Falle des Sauerstoffs auf die Sättigung, im Falle der Glucose und des Wasserstoffperoxids auf die Konzentrationen an der Kugeloberfläche ( $r = R$ ,  $y = 0$ ) bezogen. Man beachte, dass die dimensionslose Ortskoordinate  $y = 1 - r/R$ , die den Abstand von der Kugeloberfläche illustriert, jeweils nur bis zu einem Wert von  $y = 0,1$  läuft. Im linken Teil der Abbildung erkennt man deutlich die infolge der hohen Glucosekonzentration auftretende Sauerstofflimitierung der Reaktion. Im rechten Teil der Abbildung wird die Reaktion durch die Glucose limitiert, die Sauerstoffkonzentration ändert sich in diesem Fall nur geringfügig. Bei mittleren Konzentrationen der Glucose limitieren schliesslich beide Konzentrationen. Dieser Vorgang ist im mittleren Teil der Abbildung festgehalten. Die  $H_2O_2$ -Profile weisen in allen Fällen ein deutliches Maximum auf. Dieses Maximum ergibt sich aus der Forderung, dass das im Innern der Kugel gebildete  $H_2O_2$  mittels eines Konzentrationsgradienten an der Oberfläche aus der Kugel abtransportiert werden muss, mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche aber infolge der limitierten Reaktion ein Abfall des  $H_2O_2$  auftritt, da es durch KAT abgebaut wird.

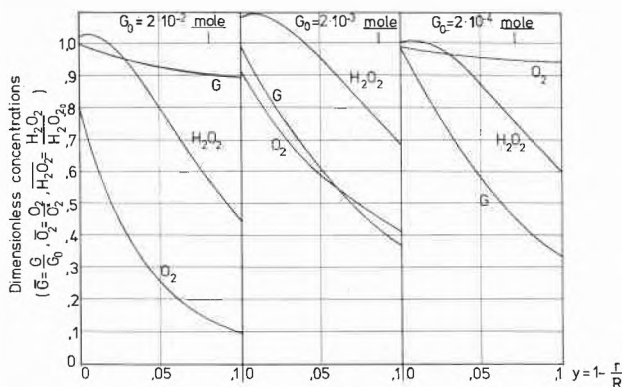


Abb. 5: Dimensionslose Konzentrationsprofile im Innern der Kugel bei verschiedenen Glucosekonzentrationen. Links: Sauerstofflimitierung. Mitte: Doppelsubstratlimitierung. Rechts: Glucoselimitierung.

Aus den Gradienten der Glucose an der Oberfläche lassen sich nun effektive Reaktionsgeschwindigkeiten berechnen. Abb. 6 zeigt in reziproker Darstellung diese Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Glucosekonzentration. In der gleichen Abbildung sind die ent-

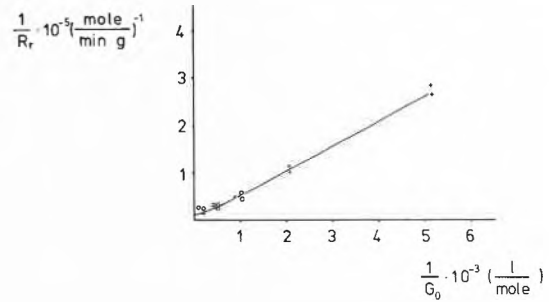


Abb. 6: Abhängigkeit der reziproken Reaktionsgeschwindigkeit von der reziproken Glucosekonzentration (—: berechnet, o und +: gemessen).

sprechenden experimentellen Ergebnisse wiedergegeben. Im Bereich hoher Glucosekonzentrationen ist deutlich die Abweichung vom geradlinigen Verlauf infolge der Diffusionslimitierung des Sauerstoffs zu erkennen. Die Kinetik im homogenen System ergibt dagegen einen linearen Zusammenhang [4] bei entsprechender Auftragung.

$$\frac{\partial V_{GOD}^{max}(r)}{\partial t} = -k_7 H_2O_2(r) V_{GOD}^{max}(r)$$

$$\frac{\partial V_{CAT}^{max}(r)}{\partial t} = -k_8 H_2O_2(r) V_{CAT}^{max}(r)$$

Boundary conditions

$$V_{GOD}^{max}(t=0; 0 \leq r \leq R) = V_{GOD}^{max_0} = \text{const.}$$

$$V_{CAT}^{max}(t=0; 0 \leq r \leq R) = V_{CAT}^{max_0} = \text{const.}$$

Abb. 7: Modell für die Desaktivierung der Glucoseoxidase und der Katalase.

$k_7, k_8$ : Geschwindigkeitskonstanten (0,012 bzw. 0,022 [1/mol · sec]).

## 2. Instationäre Desaktivierung

Die in der Abb. 5 gezeigten Wasserstoffperoxidprofile sind nun verantwortlich für die sowohl von der Zeit als auch vom Ort abhängigen Desaktivierung beider Enzyme. Abb. 7 zeigt die zur mathematischen Beschreibung dieses Vorgangs aufgestellten Modellgleichungen. Hierbei wird angenommen, dass die zeitliche Abnahme der Aktivität linear von der Konzentration des  $H_2O_2$  und der zum Zeitpunkt  $t$  vorliegenden Enzymaktivitäten erfolgt [6]. Des weiteren wird angenommen, dass zum Zeitpunkt  $t = 0$  die Aktivitäten über die gesamte Kugel ( $0 \leq r \leq R$ ) konstant und gleich ihren Anfangswerten sind. In Verbindung mit dem ursprünglichen Modellsystem in Abb. 3 liegt nun ein System von fünf gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen vor. Durch Diskretisierung der Zeit mittels eines expliziten Differenzenverfahrens in Verbindung mit den bereits im Zusammenhang mit dem stationären Problem erläuterten numerischen Methoden konnte das Problem wiederum auf dem Digitalrechner näherungsweise gelöst werden.

Abb. 8 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen. Im linken Teil der Abbildung sind die dimensionslosen örtlichen Konzentrationen des Sauerstoffs und des Wasserstoffperoxids mit dem Parameter der Zeit in Stunden dargestellt. Infolge der Desaktivierung der Enzyme und der daraus resultierenden Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen die Sauerstoffkonzentrationen im Laufe der Zeit zu. Da die Desaktivierung der Katalase schneller verläuft als die der Glucoseoxidase, findet man darüber hinaus einen Anstieg der  $H_2O_2$ -Profile. In der Mitte der Abbildung sind die den Wasserstoffperoxidprofilen entsprechenden Aktivitätsprofile der Glucoseoxidase dargestellt. Die Maxima in den  $H_2O_2$ -Profilen spiegeln sich in entsprechenden Minima der Aktivitätsprofile wieder.

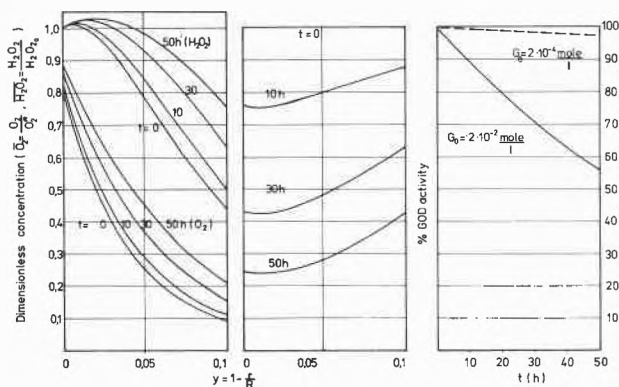


Abb. 8: Desaktivierung infolge des gebildeten Wasserstoffperoxids. Links: Profile des Sauerstoffs und Peroxids als Funktion des Ortes und der Zeit. Mitte: Aktivität der Glucoseoxidase als Funktion des Ortes und der Zeit. Rechts: Abnahme der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit.

Im rechten Teil der Abb. 8 ist die prozentuale Abnahme der effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten, wiederum berechnet aus dem Glucosegradienten an der Kugeloberfläche, als Funktion der Zeit dargestellt. Der Wert von ca. 55% Aktivität nach 50 h ist in recht guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Ergebnissen (Abb. 2).

## Diskussion

Wenngleich das Modell prinzipiell in der Lage ist, die experimentell beobachteten Phänomene wiederzugeben, darf der Begriff der quantitativen Beschreibung in diesem Zusammenhang nicht überstrapaziert werden. Dies betrifft insbesondere die den Berechnungen zugrundeliegenden Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstanten und der Diffusionskoeffizienten. In der Tat sind die getroffenen Annahmen und hier insbesondere die Voraussetzung der Kugelgestalt so schwerwiegend, dass die vorliegenden Übereinstimmungen mit den Experimenten eher auf einen Angleich von Modellparametern zurückzuführen ist. Die wahren kinetischen Konstanten können dann durchaus hiervon abweichende Zahlenwerte annehmen. Immerhin liefern die Ergebnisse der Berechnungen eine ganze Reihe von experimentell nicht zugänglichen Informationen, die es erlauben, die komplexen Zusammenhänge zwischen Diffusion, Reaktion und Desaktivierung der Katalysatoren schärfer als bisher zu durchdringen.

Die vorliegende Arbeit wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie gefördert.

## Literatur

- 1 P. F. Greenfield, J. R. Kittrell und R. L. Laurence: *Anal. Biochem.* 65 (1976) 109.
- 2 D. Jaworek in: *Insolubilized Enzymes*, M. Salmona, C. Saronio, S. Garattini ed., New York 1974.
- 3 K. Buchholz und D. Jaworek in: *Enzyme Engineering*, Vol. 3, E. K. Pye, H. H. Weetall eds., New York, im Druck.
- 4 F. R. Duke, M. Weibel, D. S. Page, V. G. Bulgrin und J. Luthy: *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3904.
- 5 B. Atkison und D. E. Lester: *Biotechnol. Bioeng.* 16 (1974) 1321.
- 6 R. E. Altomare, J. Kohler, P. F. Greenfield und J. R. Kittrell: *Biotechnol. Bioeng.* 16 (1974) 1659.

Die Publikation der restlichen Vorträge des Symposiums über die Reaktionstechnik heterogener Reaktionen an Feststoffen erfolgt in einer späteren Ausgabe der *Chimia*.

## 90 Jahre Photographisches Institut der ETH Zürich und 90 Jahre Schweizerischer Photographenverband

Eines der drei ältesten Institute der ETH Zürich, das Photographische Institut, beging am 2. Dezember sein Jubiläum 90 Jahre mit einem Festkolloquium zusammen mit dem Schweizerischen Photographenverband, der ebenfalls 1886 gegründet wurde. Die Hochschule zählte damals noch 500 Studenten.

Hans König, der Präsident des Schweizerischen Photographenverbands, und Bodo Schucht, Altpräsident, sprachen über Entstehung und Geschichte des Verbandes. Der ursprüngliche Zweck war Verteidigung des Urheberschutzes; dazu kamen Tarifabsprachen und Fragen der Lehrlingsausbildung, der Meisterqualifikation, Information der Mitglieder durch Lehrkurse und die Herausgabe einer Fachzeitschrift. Diese entwickelte sich über «Schweizerische Photographenzeitung» (1898) zur «Schweizerischen Photo-Zeitung» (1919) und zur «Schweizerischen Photo-

rundschau» (1936). Spätere Interessen waren ein Gesamtarbeitsvertrag und Mitarbeit am 1957 gegründeten Europhot.

Der Institutsleiter, Professor Dr. W. F. Berg, gab einen kurzen Abriss über seine Vorstellungen über die Zukunft des Institutes, das über das Gebiet der Photographie hinaus sich mit der «Bildwissenschaft» im weitesten Sinne zu beschäftigen habe.

Die Herren Dr. E. Rüst, der Sohn des ehemaligen Institutsleiters und der ganz besonders zuverlässige Mitarbeiter im Institut, K. Pfister, trugen mit der Wiedergabe wertvoller Reminiszenzen wesentlich zum Gelingen der Festtagung bei.

Ernst A. Heiniger, der bekannte Bildtechniker, referierte über die neuesten Entwicklungen der Rundprojektion, die als Circarama bei der Lausanner Expo 1964 vorgeführt wurde und jetzt zum Swissorama entwickelt wurde. Im Gegensatz zu den 9 oder 11 Kameras und Projektoren des Circarama kommt man jetzt mit einem einzigen «Fischaugensystem» aus: ein regelrechter Durchbruch in der Technologie der Rundprojektion. PLK

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Der Schweizerische Chemiker-Verband im Jahre 1976

Traditionsgemäss haben Vorstand, Kommissionen, die Redaktion der CHIMIA und Sekretariat auch im Berichtsjahr versucht, mit unseren Mitgliedern und befreundeten Organisationen in gutem Kontakt zu stehen und sie laufend über unsere Tätigkeiten und unsere Probleme zu unterrichten. Der nachfolgende Bericht stellt ein Resümee über unsere Anstrengungen dar.

#### Wintertagung 1976 in Nyon

Dem Versuch, unsere Wintertagung wiederum in der Westschweiz durchzuführen, war ein voller Erfolg beschieden. Am 31. Januar fand sich eine grosse Zahl von Mitgliedern und Gästen der ZYMA SA in Nyon ein. Leitende Mitarbeiter orientierten uns eingehend über die Aufgaben der Firma, und es wurde Gelegenheit geboten, deren Forschungs- und Fabrikationsstätten zu besichtigen (siehe CHIMIA 30 [1976] 216).

#### 57. Generalversammlung 1976

Im Rahmen der Tagung fand auch die 57. Generalversammlung statt. Ausser den statutarischen Traktanden, die speditiv erledigt werden konnten, stand eine Statutenrevision zur Diskussion. Es wurde beschlossen, eine neue Mitgliederform, die sogenannten *Seniorenmitglieder*, zu schaffen (siehe CHIMIA 30 [1976] 401). Im Rahmen der Generalversammlung verlieh Vizepräsident T. Gäumann den Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1975 an Dr. Werner Morf, ETHZ und einen Aufmunterungspreis an Rolf Keil, wissenschaftlicher Mitarbeiter des Eidg. Institutes für Reaktorforschung Würenlingen (siehe CHIMIA 30 [1976] 216).

#### Symposium

In der Debatte: Chemie 6./7. Februar 1976 in Zürich. Diese, vom *Comité Suisse de la Chimie* organisierte, der Imagepflege unseres Fachgebietes dienende Grossveranstaltung, fand dank bester Vorbereitung des Präsidenten des Organisationskomitees und Vorstandsmitgliedes Dir. Dr. J. Druoy, Ciba-Geigy AG, in der Öffentlichkeit ein überaus starkes Echo. Die hervorragenden Referate und Diskussionseinleitungen wurden in einem Sonderheft der CHIMIA 30 (1976) 125–186, vollinhaltlich abgedruckt. Es sei auch an dieser Stelle allen Damen und Herren, welche für die Gestaltung und Durchführung der Veranstaltung beitrugen, der beste Dank des Schweizerischen Chemiker-Verbandes ausgesprochen.

#### Herbsttagung 1976 in Interlaken

##### Internationaler Workshop – Modern Synthetic Methods 1976

Erstmals führte der Schweizerische Chemiker-Verband eine Tagung in Form eines "Workshops" durch. Die Wahl des Themas und der neue Modus der Veranstaltung bargen wohl gewisse Risiken in sich. Dank bester Vorbereitung durch eines unter dem Vorsitz von Prof. Dr. R. Scheffold (Universität Bern) arbeitenden wissenschaftlichen Komitees wurde die Tagung zu einem vollen Erfolg. An die 300 Teilnehmer aus 14 Ländern – darunter als Gäste des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, über 80 Assistenten, Doktoranden und Studenten schweizerischer Hochschulen – folgten den Seminarvorlesungen und Diskussionen der Herren Professoren Dr. D. Seebach, Giessen, Dr. A. Patchornik, Rehovot, Israel, und Dr. M. Makosza, Warschau, mit gespannter

Aufmerksamkeit. Um den Hörern die Aufnahme der für sie grösstenteils neuen Stoffe zu erleichtern, wurde vor Beginn des Seminars an alle Teilnehmer eine 300seitige Broschüre abgegeben, die die Vorlesungen voll beinhaltet (siehe CHIMIA 30 [1976] 510). Es sei auch an dieser Stelle allen Damen und Herren, welche durch ihren Einsatz die Tagung ermöglichten, der beste Dank ausgesprochen.

#### Befreundete Organisationen

Wie eingangs erwähnt wurden auch im Berichtsjahr die Kontakte mit dem *Schweizerischen Komitee für Chemie* und mit den in diesem Dachverband zusammengeschlossenen Gremien gepflegt.

Einen Höhepunkt, der an dieser Stelle erwähnenswert ist, bedeutete das Jubiläum 75 Jahre Bestehen der *Schweizerischen Chemischen Gesellschaft*, vom 26. März in Basel. Die bei dieser Veranstaltung gebotenen wissenschaftlichen Vorträge bewegten sich auf hohem Niveau und die Vertreter unseres Vorstandes, die zum festlichen Teil eingeladen waren, schätzten die sich bietende Gelegenheit zu fachlichen und menschlichen Kontakten ganz besonders (Bericht siehe CHIMIA 30 [1976] 249).

An Veranstaltungen der DECHEMA, der *Internationalen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen* und der *Föderation für Korrosion* war der Verband durch den Ehrenpräsidenten Dr. M. Lüthi, resp. die Vorstandsmitglieder Prof. Dr. W. Richarz und dipl. Chem. L. Scheck vertreten.

Der Berichterstatte hat ferner teilweise am 6. *Internationalen Farbsymposium* in Freudenstadt (27. 9. bis 1. 10.) teilgenommen. Die Organisation lag in den Händen der *Gesellschaft Deutscher Chemiker*. Es wurde beschlossen, das nächste Farbsymposium voraussichtlich 1979 in der Schweiz durchzuführen.

#### CHIMIA

Auf Jahreswechsel ging die administrative Betreuung unserer Monatsschrift vom Verlag *Sauerländer*, Aarau, an die *BAG Brunner Verlag AG*, Zürich, über. Unsere Leser wurden über die Gründe dieses Wechsels eingehend orientiert (CHIMIA 29 [1975] 549). Bei der Abfassung dieses Berichtes liegen die ersten 11 Nummern unserer Fachschrift vor und ohne Zweifel kann das Resultat als höchst erfreulich bezeichnet werden. Dass es dazu kam, liegt nicht nur daran, dass die Ausgaben 1, 2 und 3 als Sondernummern erschienen: Grundlagenforschung in der pharmazeutischen Industrie (Vorträge der Herbsttagung 1975), Festschrift Prof. Dr. H. Nitschmann resp. «In der Debatte: Chemie», sondern, dass sich sowohl unsere Redaktoren, Prof. Dr. H. Nitschmann und Dr. M. Lüthi sehr bemühten, die übrigen Nummern für unseren doch recht anspruchsvollen Abonnentenkreis wirklich lesenswert zu gestalten. Die genannten Herren wurden durch unsere bewährte Redaktionssekretärin, Fräulein M. Zesiger in bester Weise unterstützt. Unseren Dank verdienen aber nicht nur die Genannten, sondern auch die Vertreter der BAG, die Herren A. Brunner sen. und H. Brunner jun. sowie die Herren U. von Arx und Ch. Müller, welche durch vollen Einsatz zum guten Erfolg wesentlich beitrugen. Unsere Anerkennung gehört aber auch der *Sauerländer AG*, bei welcher die Zeitschrift weiterhin gedruckt wird.

Über die publizierten Arbeiten im Teil Forschung/Wissenschaft erhielten wir von der Redaktion folgende statistische Angaben:

	1975	1976
Seitenzahl	554	575
Forschung/Wissenschaft	50	50
Übersichtsartikel	13	13
Kurze Mitteilungen	45	37
Beiträge in deutscher Sprache	37	28
Beiträge in französischer Sprache	4	1
Beiträge in englischer Sprache	17	21
Im Ausland wohnende Autoren	32	25
Autoreferate von Einzelvorträgen	22	23
Tagungsberichte mit Autoreferaten	4	3
Buchbesprechungen	102	66

Der CHIMIA gehört auch in Zukunft unsere Aufmerksamkeit – sie verdient unsere ganze Unterstützung!

#### Sekretariat und Quästorat

Dank der Aufmerksamkeit unseres bewährten *Sekretärs*, Rechtsanwalt *E. A. Dinkelberg*, ist es uns und der *Vereinigung diplomierter Chemiker HTL* mit tatkräftiger Unterstützung durch die Chemie-Abteilungen der Schweizerischen Techniken gelungen, eine durch die *IKS* ausgearbeitete Richtlinie, welche sich mit der Herstellung und dem Grosshandel mit Arzneimitteln befasst im folgenden Wortlaut abzuändern:

«Chemiker und Biologen mit Hochschuldiplom und Absolventen der Abteilung Chemie einer schweizerischen höheren technischen Lehranstalt (HTL) können zugelassen werden, wenn sie sich über genügende Kenntnisse auf dem Arzneimittelgebiet ausweisen.»  
Im ersten Entwurf waren Technikumsabsolventen nicht vorgesehen.

Über die Lage auf dem Arbeitsmarkt für Chemiker in der Schweiz ist uns trotz der wirtschaftlichen Rezession, von welcher auch die Chemische Industrie im Berichtsjahr teilweise betroffen wurde, nichts Alarmierendes bekannt geworden.

Nachdem bekanntlich der Bedarf an Chemikern während vieler zurückliegender Jahre in der Schweiz nur durch die Zuwanderung zahlreicher ausländischer Chemiker gedeckt werden konnte, ist es heute oft nicht mehr problemlos, Stellen auf speziell gewünschten Spezialgebieten zu finden.

Über die Mitgliederbewegung im Berichtsjahr stellt uns das Sekretariat folgende Daten zur Verfügung:

Mitgliederbestand am 1. 12. 1975		1118
Eintritte	34	
Austritte		26
Todesfälle		3
Abgereist		2
Gestrichen		5
	34	36
Abnahme		2
Bestand am 30. 11. 1976		1116

Durch den Tod haben wir während der Berichtsperiode zu unserem grossen Bedauern folgende Kollegen verloren:

*Hansrudolf Kaspar*, dipl. Chem. HTL, Würenlos,  
*Dr. Kurt Moser*, Fribourg,  
*Dr. Karl Trutmann*, Reinach BL,  
sowie unser früheres, langjähriges und verdientes Mitglied:  
*Prof. Dr. L. Ruzicka*, Zürich, Nobelpreisträger 1939.

Unser Quästor *W. Burri*, hat in gewohnt zuverlässiger Art unsere Finanzen betreut. Er und unser bewährter Sekretär *E. A. Dinkelberg* waren nicht nur mit den laufenden Geschäften, sondern vor allem auch mit der Organisation unserer Tagung zusätzlich belastet. Sie bewältigen aber diese Sonderaufgaben in bewährter Art und Weise, wofür ihnen unser ganz spezieller Dank gebührt.

#### Werbung für neue Mitglieder

Wie aus der Statistik hervorgeht, ist es trotz grosser Anstrengung nicht ganz gelungen, den Mitgliederbestand auf dem bisherigen Niveau zu halten. Unser sehr aktiver Aktuar, *P. Koller* bemüht sich aber weiterhin, uns neue Kräfte zuzuführen. Er kann seine Anstrengung aber nicht ohne unsere Unterstützung durchführen und es ergeht erneut der Appell an Sie alle, uns in jeder Art zu helfen. Wir sind für jeden Neueintritt dankbar, und wir sind auch der Überzeugung, dass wir den Mitgliedern etwas zu bieten haben.

#### Ausblick und Dank

Unsere bevorstehende Wintertagung und Generalversammlung findet am 5. Februar bei der Firma Givaudan in Dübendorf statt. Das Programm ist vielversprechend. Die Vorbereitungsarbeiten sind auch für die 7. ILMAC, welche vom 12. bis 16. September 1978 stattfindet, angelaufen. Die Veranstaltung findet versuchsweise parallel zur SURFACE statt – die beiden Komitees stehen in gutem Kontakt. Nach Neujahr werden auch die Vorbereitungen für das anfangs Juni 1978 vorgesehene 6. Internationale Makromolekulare Symposium MMS voll anlaufen. Prof. Dr. *H. Batzer*, Ciba-Geigy AG, hat in verdankenswerter Weise wieder das Präsidium des wissenschaftlichen Komitees übernommen. Wie der Leser bei der Lektüre der Kurzberichte feststellen konnte, liegt ein recht «ausgefülltes» Jahr hinter uns und auch im nächsten Jahr wird es uns nicht an Aufgaben fehlen. Um diese gut zu lösen – und dies ist unser Ziel – bedarf es grosser Anstrengungen aller, welche hierfür Verantwortungen übernommen haben.

Einmal mehr dankt der Berichterstatter allen, welche bisher und in Zukunft am Geschehen aktiv mitwirken.

Attisholz, Dezember 1976     Ihr Präsident: Dr. *M. Rutishauser*

#### Wintertagung und Generalversammlung 1977

Samstag, 5. Februar 1977, bei Givaudan Dübendorf AG, 1. Etage des neuen Mischgebäudes an der Neugutstrasse.

- 09.34 Ankunft des Zuges aus Richtung Zürich
- 10.10 Eröffnung
- 10.15 *H. U. Daeniker*: «Was sind Aromen? Warum stellt man sie industriell her?»
- 10.45 *P. Schudel*: «Forschung auf dem Gebiet der Aromen»
- 11.15 Kaffeepause
- 11.30 *W. Schlegel*: «Entwicklung und Produktion von Aromen»
- 12.00 *G. Gubler*: «Anwendung von Aromen in Lebensmitteln und Getränken».
- 13.00 Mittagessen im Hotel Sonnenthal als Gäste der Givaudan S. A.
- 14.00 Generalversammlung SChV daselbst (statutarische Traktanden)
- 15.00 Kurze Führung durch Forschung, Entwicklung/Applikation und Produktion
- 16.30 Ende der Tagung
- 17.09 Abfahrt des Zuges Richtung Zürich

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

#### Neues Mitglied

*Frank Jörg*, Dr. sc. nat. ETH, Bleichstrasse 8, 9100 Herisau

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

## Chronik

### Professor Hans Nitschmann 70jährig



Am 8. Februar 1977 feiert Professor Dr. Hans Nitschmann seinen 70. Geburtstag. Der Schweizerische Chemiker-Verband, seine Mitarbeiter in der Redaktion und der Verlag der CHIMIA gratulieren ihm herzlich und wünschen ihm für die Zukunft das Allerbeste. Wir freuen uns, dass wir dem Jubilar anlässlich seiner Emeritierung ein Heft der *Chimia* widmen durften (30 [1976], 48–109, Februar-Heft 1976), in welchem seine wissenschaftlichen Leistungen und seine Tätigkeit als langjähriger Redaktor unserer Zeitschrift ihre Würdigung fanden. In 22 wissenschaftlichen Arbeiten wurde ihm die Achtung und Verehrung bezeugt, die er genießt.

M. L.

### Ehrungen

*Ruzicka-Preise 1975 und 1976.* Die Preise und die silberne Medaille des Ruzicka-Fonds für 1975 und 1976 sind an zwei Mitarbeiter der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich verliehen worden. Dr. John Ammeter, Laboratorium für Anorganische Chemie, erhielt den Preis für Chemie des Jahres 1975 für seine Arbeit über dynamische Jahn-Teller-Verzerrungen und chemische Bindungsverhältnisse in orbitalentarteten Sandwichkomplexen. Den Preis für Chemie des Jahres 1976 erhielt Privatdozent Dr. Camille Ganter, Laboratorium für Organische Chemie, in Anerkennung seiner präparativen Arbeiten zur Gewinnung neuartiger alyzyklischer und heterozyklischer Ring-systeme.

*Universität Basel.* An der Jahresfeier wurde Professor Dr. Erwin Chargaff von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät die Würde eines Ehrendoktors verliehen. Professor Chargaff war bis zu seiner Pensionierung vor zwei Jahren Direktor des Biochemischen Institutes der Columbia University in New York, N.Y., USA. Die Laudatio nennt als besondere Verdienste des Geehrten, dass er durch die exakte Analyse von Nukleinsäuren ihre speziesabhängige Differenzierung erkannt und durch die von ihm ermittelten Molverhältnisse der Basen die Grundlagen zum Strukturmodell der Doppelhelix der Desoxyribonukleinsäuren geschaffen hat.

*Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt St. Gallen.* Professor Dr. Paul Fink, Extraordinarius für Technologie an der Hochschule St. Gallen und Direktor der EMPA St. Gallen ist zum Vizepräsidenten der Internationalen Gesellschaft für Warenkunde und Technologie ernannt worden.

### Beförderung

*Universität Zürich.* Der Regierungsrat ernannte Privatdozent Dr. Clive C. Kuenzli zum ausserordentlichen Professor für Veterinär-Biochemie.

### Gestorben

*Universität Zürich:* Am 19. Dezember 1976 starb Prof. Dr. Hans Schmid, Ordinarius für organische Chemie, im 60. Lebensjahr. Eine Würdigung des Verstorbenen erfolgt in der Februar-Nummer der *Chimia*.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft.* 27. Januar 1977: Dr. Ernest Merian (Schweizerische Gesellschaft für Umweltschutz), Auswahlkriterien für relevante Umweltforschungs-Projekte, insbesondere auf dem Gebiet der Chemie. – 10. Februar 1977: Professor Dr. A. von Zelewsky (Institut de chimie inorganique et analytique, Université de Fribourg), Sauerstoffträger (jeweils donnerstags, 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St.-Johanns-Ring 19).

*Berner Chemische Gesellschaft.* 2. Februar 1977: Professor Dr. Hans-F. Eicke (Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel), Was sind und warum beschäftigt man sich mit Mizellen? – 16. Februar 1977: Professor Dr. Peter von Tavel (Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern), Die Fraktionierung hochmolekularer Stoffe mit zweiphasigen Lösungsmittelgemischen: Bilanz einer Forschungsarbeit (jeweils mittwochs, 17.15 Uhr im mittleren Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie, Freiestrasse 3).

*Chemische Gesellschaft Fribourg.* 27. Januar 1977: Professor Dr. R. Ernst (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), Prinzipien und Anwendungen der zweidimensionalen Kernresonanzspektroskopie. – 15. Februar 1977: Professor Dr. H. Balli (Institut für Farbenchemie der Universität Basel), Inverse Photochromie (jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Universität Fribourg).

*Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne.* 2. Februar 1977: Professor Dr. J. Solms (Institut für Lebensmittelwissenschaft der ETH Zürich), Application des arômes dans la technologie alimentaire. – 16. Februar 1977: Professor Dr. R. W. Jeanloz (Harvard Medical School, Boston), Les glycoprotéines à la surface de la cellule cancéreuse: structure chimique et rôle biologique (jeweils mittwochs, 17.30 Uhr im Auditoire B 100 der Ecole Polytechnique Fédérale, Avenue Cour 33).

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 19. Januar 1977: Professor Dr. J.-P. Fleury (Laboratoire de Chimie Organique Générale, Ecole Supérieure de Chimie, Mulhouse), Ein neues Synthon zum Aufbau von Kohlenstoff-Stickstoffbindungen, Pyrazin- und Pteridingerüsten (um 17.15 Uhr im Hörsaal D 2 des Chemiegebäudes [Altbau] der ETH Zürich).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 3. Februar 1977: Dr. K. Hoffmann (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Sandwichsysteme mit Photoleitern zur Bildaufzeichnung. – 17. Februar 1977: Dr. E. Mohn (zur Zeit Tegimenta AG, Rotkreuz), Ein ladungsfreies elektrophotographisches Verfahren zur Wiedergabe von Farbbildern ab Diapositiven (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal F 82, Clausiusstrasse 25).

### Swisspack 77

Vom 24. bis 27. Mai 1977 findet in den Hallen der Schweizer Mustermesse die «SWISSPACK 77», 4. Internationale Verpackungsmesse, statt. Es versteht sich, dass Verpackungsspezialisten nicht nur Güter gut verpacken können, sondern auch ihre Fachmesse äusserst attraktiv verpackt ihrem spezialisierten Publi-

kum und darüber hinaus allen jenen, die sich für diesen wichtigen Industriezweig interessieren, vorstellen.

So wird die Swisspack 77 sowohl die Bereitstellung und Verarbeitung der verschiedenen Rohmaterialien wie: Aluminium, Blech, Glas, Holz, Karton, Kunststoffe und Papier als auch Verpackungsmaschinen und -apparate zeigen. Ferner wird an der Swisspack 77 eine komplette Produktions- und Verpackungsstrasse aufgebaut. Diese vor allen Augen wirklich produzierende und verpackende Strasse demonstriert anschaulich sämtliche Arbeitsvorgänge: vom Rohmaterial zum Gebrauchsprodukt und vom Gebrauchsprodukt bis zu seiner Verpackung in der Tragtasche. Darüber hinaus wird – im Zeitalter des Umweltbewusstseins – sogar die umweltfreundliche Vernichtung dieser Tragtaschen vorgeführt.

Eine weitere Sonderschau ist der äusserst wichtigen volkswirtschaftlichen Bedeutung der Verpackungsindustrie gewidmet. In eindrücklicher Darstellung wird dem Besucher in Erinnerung gerufen, dass die Verpackungsindustrie sehr viel mehr Anteil an der Produktion und damit der Sicherung von Arbeitsplätzen hat, als gemeinhin angenommen wird.

Sekretariat SWISSPACK 77, Postfach CH-4021 Basel/Schweiz, Telefon 061/262020, Telex 62685 fairs ch  
Veranstalter: Schweizer Mustermesse Basel

### Für eine Intensivierung der gegenseitigen Wirtschaftsbeziehungen mit der Tschechoslowakei

Unter diesem Thema führt die Handelskammer Schweiz-Tschechoslowakei am Donnerstag, 27. Januar 1977, im Hotel International in Zürich ein Seminar durch. Dabei werden auch Fragen der wirtschaftlichen Zusammenarbeit der chemischen Industrie beider Länder diskutiert. Vorgängig orientiert über dieses Thema Ing. Jaroslav Suda, Geschäftsdirektor der Chemapol AG.

Interessenten wenden sich bitte an folgende Adresse:  
Handelskammer Schweiz-Tschechoslowakei, Granitweg 2,  
CH-8036 Zürich, Telefon (01) 289055.

### Ausland

#### Aus dem Veranstaltungskalender der Gesellschaft Deutscher Chemiker

30. März–1. April 1977:  
Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe «Anstrichstoffe und Pigmente»  
Berlin

28.–29. April 1977:  
Vortragstagung «Neuere Entwicklungen der Waschmittelchemie – Rohstoffe, Anwendung, Analytik» – der GDCh-Fachgruppe «Waschmittelchemie»  
Aachen

12.–16. September 1977:  
Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker  
München  
Folgende Fachgruppen werden sich an der GDCh-Hauptversammlung mit Veranstaltungen beteiligen:

- «Analytische Chemie»
- «Anstrichstoffe und Pigmente»
- «Chemieunterricht»
- «Festkörperchemie»
- «Freiberufliche Chemiker»
- «Geschichte der Chemie»
- «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie»
- «Makromolekulare Chemie»
- «Medizinische Chemie»
- «Nuklearchemie»
- «Wasserchemie»

21.–23. September 1977:

7. Europäisches Lebensmittelsymposium  
«Produkt- und Prozessauswahl in der Lebensmittelindustrie: soziale, wirtschaftliche und technische Aspekte»  
Eindhoven (Niederlande)

190. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen  
veranstaltet von Food Working Party of the European Federation of Chemical Engineers (Skr.: Dr. W. Fritsche, GDCh)  
in Zusammenarbeit mit The Dutch Society of Nutrition Science and Food Technology and IUFOST

6.–7. Oktober 1977:  
Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie» über «Elektrolyte – Wässrige, organische, schmelzflüssige, feste Elektrolyte, Ionenaustauschermembranen»  
Darmstadt

Auskünfte: GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt/M 90

### Buchbesprechungen

#### Topics in Current Chemistry

Editors: A. Davison et al. Vol. 65: Theoretical Inorganic Chemistry II, 47 figs., 44 tables. 153 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1976. Cloth DM 54,-.

This continuation of volume 56 involves a large number of organic ligands. Bernauer writes about diastereoisomerism and diastereoselectivity in metal complexes, where the conformation of multidentate ligands is sufficiently rigid (at least on a nuclear magnetic resonance time-scale) to detect that only some combinations exist in optically active cases, either for equilibrium or for kinetic reasons. Wrighton treats photosubstitution and photodeclusterification of transition group complexes irradiated in the absorption bands either discussed in "ligand field" theory or due to various kinds of electron transfer. This question has recent connotations for use of solar energy. Albini and Kisch discuss complexation and activation of diazenes (with comments on 21.2 eV induced photo-electron spectra) and diazo compounds with zerovalent iron, nickel, chromium and tungsten.

C. K. Jørgensen

#### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Ergänzungswerk, Band 36: Eisen-Organische Verbindungen, Teil B, Lieferung 1: Einkernige Verbindungen 1. XV + 209 Seiten. Hauptredakteure: U. Krüeke und A. Slawisch. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 431,-.

Mit diesem Band wird eine neue Reihe eröffnet, in der die Fe-organischen Verbindungen – mit Ausnahme des Ferrocens und seiner Derivate – besprochen werden. Entsprechend den bisherigen Gepflogenheiten werden vorerst einkernige Komplexe, in denen der Ligand nur eine Fe–C-Bindung eingeht, abgehandelt. Im ersten Abschnitt werden Alkyl- und Arylverbindungen aufgeführt. Es folgen im wesentlichen Carbonylverbindungen, beginnend mit Verbindungen mit einer CO-Gruppe pro Molekül. Der Band endet mit den Verbindungen mit drei CO pro Molekül.

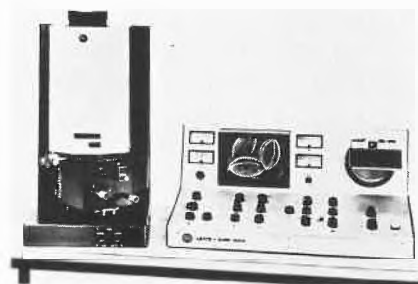
Bemerkenswert ist das Tempo: Der vorliegende Band – der uns am 12.10.1976 erreichte – enthält die Literatur bis Ende 1975 vollständig, in einigen Fällen bis Mitte 1976! P. Schindler

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Raster-Elektronenmikroskop Leitz-AMR 1200

Dreilinsiges Tischgerät mit Beschleunigungsspannungen zwischen 2KV und 25 KV. Vergrößerungen zwischen 10:1 und 300000:1. Die grosse Probenkammer (140 mm × 135 mm × 120 mm) nimmt einen Goniometertisch für Proben bis 53 mm Ø und 18 mm Dicke auf. Grosser Beobachtungsschirm (200 mm Diagonale) und hochauflösender Aufnahmeschirm (2500 Linien) für bequeme Beobachtung und Photographie. Der einfache Reinigungsvorgang,



das sicherheitsverriegelte Vakuumsystem und die günstige Anordnung aller Bedienelemente machen das Leitz-AMR 1200 zu einem hochwertigen Routinegerät.

**Leserdienst 20**

### Neues, preisgünstiges UV-VIS-Nachweisgerät für Flüssigkeitschromatographie von Varian

Ein neues, preisgünstiges UV-Vis-Nachweisgerät, das die Einsatzmöglichkeiten von Hochleistungssystemen der Flüssigkeitschromatographie wesentlich erhöht, ist von Varian auf den Markt gebracht worden.

Das neue Gerät mit der Bezeichnung «Varichrom» kann in 2-nm-Schritten kontinuierlich über einen Wellenlängenbereich von 200 bis 700 Nanometer eingestellt werden. Durch Drehen der Wellenlängenscheibe über den geeichten Bereich hinaus kann ferner der Wellenlängen-Nutzbereich auf unter 200 nm ausgedehnt werden. Dadurch wird der zuverlässige Nachweis solcher wichtiger Klassen von Verbindungen wie der Lipide, Mono-Olefine und Kohlehydrate möglich.

Das neue spektrophotometrische UV-Vis-Nachweisgerät von Varian ist für den pro-



Das von Varian kürzlich vorgestellte preisgünstige UV-Vis-Nachweisgerät «Varichrom» erhöht die Einsatzmöglichkeiten von Hochleistungssystemen der Flüssigkeitschromatographie wesentlich.

blemlosen Anschluss an das Varian-Flüssigkeitschromatographiesystem 8500 ausgelegt, kann jedoch auch zusammen mit den meisten anderen üblichen Geräten verwendet werden.

Eines der Hauptmerkmale des Varichrom ist die stufenlose Wellenlängenwahl. Neben der Beseitigung von Hintergrundrauschen ist es dadurch möglich, jede Verbindung genau bei ihrer optimalen Wellenlänge und mit ihrer kleinsten nachweisbaren Menge (Minimum Detectable Quantity MDQ) zu sehen.

Die Zweistrahl-Funktionsweise des Varichrom gewährleistet höchste Konstanz und Zuverlässigkeit über lange Zeit. Drift beträgt höchstens  $5 \times 10^{-4}$  au pro Stunde. Auf Knopfdruck ist auch Einstrahlbetrieb für besondere Anwendungszwecke möglich. Mikrovolumige Flusszellen aus rostfreiem Stahl von 8 Mikroliter Inhalt und 10 Millimeter Länge bieten hohe Auflösung und Empfindlichkeit wie sie für die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie unerlässlich sind.

Die vier wählbaren Spektralbandbreiten und drei wählbaren Zeitkonstanten des Varichrom bieten eine deutliche Verbesserung des Geräuschabstandes im Vergleich

zu Nachweissystemen mit fester Spektralbandbreite und nur einer Zeitkonstante. Neben Bandbreiten-Einstellwerten von 2, 4, 8 und 16 nm bietet der Varichrom veränderbare Zeitkonstanten von 0,5, 1 und 2 Sekunden.

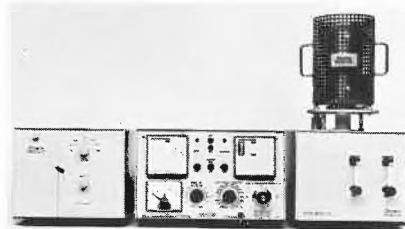
Neun volle Empfindlichkeitsbereiche von 0,005 bis 2,0 Absorptionseinheiten sowie die Geräuscharmheit und das geringe Streulicht des Varichrom-Geräts bieten eine erhöhte Empfindlichkeit im gesamten Spektralbereich.

Durch einen leistungsstarken 5-Volt-Ausgang besitzt das Varian-Varichrom-Nachweisgerät Kompatibilität für die Verwendung mit automatisierten Datenverarbeitungseinheiten. Zur Vereinfachung der Wartung ist überdies die gesamte Elektronik auf einer leicht zugänglichen Leiterplatte untergebracht.

Weitere Informationen: **Leserdienst 21**

### Neues DTA-Gerät von Stanton

Stanton Redcroft, seit 12 Jahren führender Hersteller von Thermoanalyse-Geräten, kündigt das System DTA 674 an: ein kompaktes, sehr präzises Gerät bis 1500 °C, das sich nicht nur durch seine einfache Bedienung, grossen Probendurchsatz und höchste Sensitivität ( $20 \mu\text{V}$ ;  $0,01^\circ\text{C}/\text{mm}$ ) auszeichnet, sondern vor allem auch durch die grosse Stabilität, welche jedweden Drift – vor allem der Null-Linie – echt gegenstandslos macht. Es wurde wiederum das bewährte, modulare Bausystem verwendet. Der speziell platinerte Hochtemperatur-Analysator trägt den Probenhalter mit den Thermoelementen aus Pt/PtRh und dem Schnellkühl-Ofen, ebenfalls aus PtRh. Die Tiegel für Probe und Referenz fassen zwischen 0,1 und 50 mg und werden in zahlreichen Formen und Materialien geliefert. Sie sitzen im Probenhalter direkt auf den Thermoelementen, was einen ausgezeichneten thermischen Kontakt ergibt. Der ge-



samte Probenraum kann statisch oder dynamisch in kontrollierter Gasatmosphäre gehalten werden.

Der Temperaturprogrammer gewährleistet eine streng lineare Aufheizcharakteristik bei frei wählbaren Heizraten zwischen 0° und 20°C/Min. Von RT bis 1500°C wird programmiert geheizt oder gekühlt; der Endpunkt kann wahlweise zur Abschaltung des Gerätes dienen oder zur unbegrenzten isothermen Temperaturführung.

Der Verstärkerteil überträgt das  $\Delta T$ -Signal auf einen handelsüblichen 2-Kanal-Kompensationsschreiber. Er weist 7 Empfindlichkeiten von 20 bis 1000  $\mu V$  Vollausschlag aus, entsprechend 0,01° bis 0,5°C/mm.

Das Rauschen ist kleiner 0,05  $\mu V$  und der Drift besser als 0,2  $\mu V$ /Std. und °C.

Die DTA 674 erfüllt trotz ihrer einfachen Handhabung die höchsten Ansprüche aus Forschung, Entwicklung oder Betrieb.

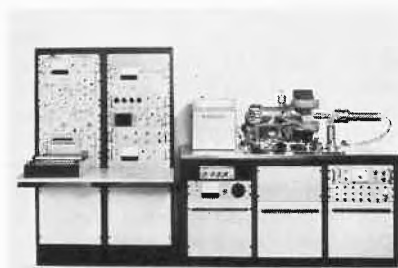
**Leserdienst 22**

### Schnelles GC/MS-System

VG Micromass stellt die Weiterentwicklung des bewährten MM 16 F GC/MS-Systemes vor.

Die nun schon klassischen Merkmale dieses GC/MS-Systems sind:

- die hohe Nachweisempfindlichkeit, die, da es sich um ein Sektorfeld-Massenspektrometer handelt, über den ganzen Massenbereich konstant ist,
- die standardmäßige Ausrüstung des Instrumentes mit einer kombinierten Ionenquelle für Elektronenstossionisation und chemische Ionisation
- die grosse Flexibilität von der Probenzuführung her, da bis zu vier Probeneinlasssysteme gleichzeitig an die Ionenquelle angeschlossen werden können und
- das differentielle Pumpensystem mit extrem hoher Saugleistung an der Ionenquelle.



Neben diese Merkmale tritt nun durch Entwicklung neuer Elektronik-Komponenten und Verwendung eines laminierten Elektromagneten eine ausserordentlich hohe Scangeschwindigkeit des Instrumentes, die komplette Scanzyklen über einen Massenbereich von 25 AMU bis 500 AMU einschliesslich Rücklauf des Magneten von 0,7 s zulässt. Eine weitere Neuentwicklung stellt das programmierbare System für die Massenfragmentographie dar, das für magnetisches Peakspringen ausgelegt ist.

Durch die hohe Scangeschwindigkeit und die hohe Saugleistung in der Ionenquelle ist das MM 16 F optimal geeignet für die Direktkopplung von Kapillarsäulen, neben die ohne weiteres gleichzeitig noch die Kopplung von gepackten Säulen und andere Probenzuführungssysteme treten können.

Die hohe Geschwindigkeit des Magneten kommt ebenfalls der Nachweisempfindlichkeit in der Massenfragmentographie bei magnetischem Peakspringen zugute, da diese über den gesamten Massenbereich konstant ist und da die Totzeiten zwischen der Registrierung minimal werden.

Das Micromass 16 F GC/MS-System stellt in seiner Robustheit, Vielseitigkeit und Nachweisempfindlichkeit eine optimale Lösung einer grossen Zahl von Problemen in der organischen Analytik dar.

**Leserdienst 23**

### Messgeräte für Labor und Betrieb

Nach Abschluss umfangreicher Modernisierungs- und Erweiterungsarbeiten sowie der organisatorischen Zusammenfassung der Laborgeräte-Aktivitäten in Hofheim/Taunus stellt sich die Schott-Geräte GmbH als Unternehmen der Schott-Gruppe jetzt der Öffentlichkeit vor.

Die Schott-Geräte GmbH wurde 1973 als Tochterunternehmen des Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, gegründet. Die Basis dafür bildete die Übernahme der Firma Leonhard Bätz, Glasinstrumentenfabrik, Hofheim, zu der langjährige Geschäftsverbindungen bestanden. Leonhard Bätz löste mit der Eingliederung in die Schott-Gruppe die Nachfolgefrage für sein Familienunternehmen und fand eine sichere wirtschaftliche Zukunft für seine rund 50 Mitarbeiter.

Die Produktgruppe Laborgeräte im Geschäftsbereich Chemie von Schott ging in dem neuen Unternehmen mit Standort Hofheim auf, um dort ihre Aktivitäten konzentrieren und ihr Programm erweitern zu können. Fertigungsstätten, Lagerkapazitäten und die Verwaltung wurden ausgebaut, Entwicklungslabors eingerichtet. Zahlreiche Mitarbeiter aus Mainz fanden hier einen neuen Arbeitsplatz, so dass diese Tochtergesellschaft heute mehr als doppelt so viele Beschäftigte wie bei der Übernahme zählt.

Seit der Firmengründung hat Schott in Hofheim beträchtliche Mittel in Gebäude, Produktions- und Laboreinrichtungen investiert. An modern eingerichteten Arbeitsplätzen wird ohne Umweltbelästigung Spezialglas weiterverarbeitet, werden elektronische Geräte gebaut und neue Produkte entwickelt. Der Vertrieb erfolgt weltweit von Hofheim, wobei selbstverständlich die Niederlassungen und Vertretungen der Schott-Gruppe eingesetzt sind.

Die Schott-Geräte GmbH ist einer der international führenden Hersteller von Glas-

elektroden, Kapillar-Viskosimetern und innenkalibrierten Präzisionsglasrohren. Jahrzehntelange Erfahrung in Herstellung und Anwendungsberatung für diese Produkte war die sichere Grundlage für die erfolgreiche Entwicklung von zugehörigen elektronischen Messgeräten. So bietet das Unternehmen heute z.B. für die pH-Messung ein komplettes Programm von der Glaselektrode über Eichlösungen bis zu hochpräzisen Digital-Messgeräten an. Auch für die Viskosimetrie leistet die Schott-Geräte GmbH einen zukunftsweisenden Beitrag: die manuell/visuellen Messungen mit den klassischen Kapillar-Viskosimetern werden ersetzt durch elektronische Messwertfassung mit vollautomatisch arbeitenden Geräteeinheiten.

Daneben fertigt das Unternehmen in der Glasverarbeitung klassische Laborglasgeräte, die über das Stammwerk Mainz im Rahmen des Laborglasprogramms den Weg zu den Abnehmern finden. Spezielle Glasgeräte und Apparaturen, wie unter anderem Labor-Destillationsgeräte und der Schulbaukasten für den Chemie-Unterricht, werden von Hofheim aus geliefert. Die breite und marktgerechte Produktpalette und die unterschiedlichen Abnehmergruppen brachten die Schott-Geräte GmbH ohne Kurzarbeit oder Entlassungen durch die zurückliegende Rezession. Auch die Zukunft des Unternehmens wird von der Geschäftsführung optimistisch eingeschätzt.

**Leserdienst 24**

### Endlich ein tragbarer Ein- oder Zweikanal-Laborschreiber für Batterie-, Akku- oder Netzbetrieb

Für die Arbeit «im Felde», wie z.B. das Registrieren von pH-Werten, Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit, Lärmpegeln oder Gasanalysen ist der neue TOA-Polyrecorder in idealer Weise geeignet. Seine technischen Merkmale sind überzeugend.

*Er kann überall arbeiten:* mit Batterien (6 Monozellen 1,5 V), mit einem aufladbaren Nickel-Cadmium-Akkumulator (3500 mAh), an Fahrzeugbatterien (12...24 V =) oder mit Netzspannung 220 V. Bei Netzausfall übernehmen automatisch die Batterien oder der Akku die Stromversorgung und stellen den Betrieb und damit die Resultate sicher.

*13 Papiergeschwindigkeiten* von 5 mm/h bis 320 mm/min., schreibt mit Faser- oder elektrischer Feder auf Rollen- oder Z-Papier. Die Papiergeschwindigkeit ist auch extern steuerbar, z.B. synchron mit dem Eingangssignal. Bei Verwendung der elektrischen Schreibfeder in der langsamsten Papiergeschwindigkeit ergibt sich die Möglichkeit von 4 Monaten kontinuierlicher Registrierung!

*Hochempfindlich, hohe Eingangsimpedanz, 16 Messbereiche.*

Der TOA-Polyrecorder kann in 16 Messbereichen (von  $\pm 1$  mV ...  $\pm 100$  V) arbei-



ten. Die Eingangsimpedanz beträgt konstant 2 M $\Omega$ .

*Kompakt, robust, zuverlässig.* Das Gerät lässt sich spielend mit einer Hand tragen. Es misst 372 × 222 × 212 mm (B × H × T), sein Gewicht beträgt rund 7,2 kg.

**Leserdienst 25**

### In Vivo – Hämoreflektometer IVH – Oxymeter – Densitometer

Zwei Geräte in einem:

#### *Oxymeter*

*zur Bestimmung der Sauerstoffsättigung im Blut ohne Probenentnahme.*

#### *Densitometer*

zur Herzminutenvolumenbestimmung und Shuntdiagnostik nach der Farbstoffverdünnungsmethode.

*Oxymetrie und Densitometrie* gehören schon seit Jahren zu den Standardmethoden der klinischen Diagnostik. Seit ihre Anwendung in vivo möglich ist, hat vor allem die Grundlagenforschung eine Anzahl neuer Erkenntnisse gewonnen. Die Neuentwicklung des Schwarzer In Vivo Hämoreflektometers IVH 3 hatte zum Ziel, beide seit langem als wertvoll erkannte Methoden allgemein praktikabel zu machen. Durch Anwendung modernster Technik gelang dies sowohl in methodischer Hinsicht (Bedienungskomfort, Messgenauigkeit) als auch in wirtschaftlicher (Anschaffungs- und Betriebskosten). Das neue Gerät ist eine echte Bereicherung für Forschung und klinische Routine in zahlreichen Disziplinen der Medizin und ihrer Randgebiete, insbesondere für:

Herzatheter-Labor, Lungenfunktions-Labor, Intensivpflege, Rehabilitation, Experi-

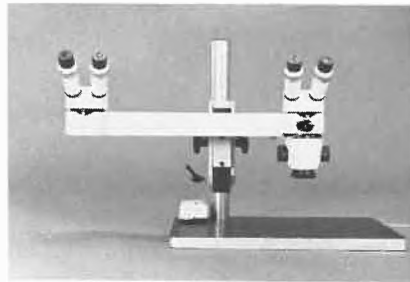


mentelle Chirurgie, Physiologisches Labor und Pharmakologisches Labor.

**Leserdienst 28**

### Diskussions-Stereomikroskopie Wild M3/M7/M8

Kombinationen, die gleichzeitige und uneingeschränkte stereomikroskopische (räumliche) Beobachtung von Objekten durch zwei Personen gestatten. Das stereoskopische Bild ist für beide Beobachter aufrecht und seitenrichtig, der eingebaute Leuchtzeiger ermöglicht den optischen Hinweis auf spezifische Objektstellen. Besonderer Vorteil: Bequeme Arbeitshaltung.



Diskussions-Stereomikroskop M3: dreistufiger Vergrößerungswechsler; bei Verwendung der Weitwinkel-Okulare 10 × Vergrößerungen 6,4-, 16- und 40fach beim Arbeitsabstand von 91 mm. Diskussions-Stereomikroskop M7A: Zoom-Vergrößerungswechsler 1:5; Vergrößerungsbereich einstellbar 6- bis 31fach. Arbeitsabstand 91 mm. Diskussions-Stereomikroskop M8: Zoom-Vergrößerungswechsler 1:8; bei einem Arbeitsabstand von 87 mm 6- bis 50-facher Vergrößerungsbereich.

**Leserdienst 29**

### Zwei neue Beckman Broschüren über drei Aminosäureanalysatoren

Zwei neue 10seitige Broschüren (GR-SB-471 und GR-SB-428) in englischer Sprache, welche drei Aminosäureanalysatoren, die Modelle 118B, 119B und 119C, ausführlich beschreiben, sind nun von der Firma Beckman Instruments erhältlich.

Bei allen drei Modellen handelt es sich um 1-Säulen-Analysatoren. Das Modell 118B (Broschüre GR-SB-471) ist eine halbautomatische Version mit Handprobengeber. Es ist mit herkömmlichen 9-mm- $\varnothing$ -Säulen ausgestattet und eignet sich bestens für den Einsatz in Labors mit geringem Arbeitsanfall. Durch Verwendung des automatischen 30-Proben-Eingabezusatzes lässt sich dieses Modell auf das Modell 119B (vollautomatische Version) aufrüsten. Das Modell 119C (Broschüre GR-SB-428) ist ein vollautomatisches Gerät. Es ist zweimal so empfindlich, benötigt jedoch nur noch halb soviel Reagenzien wie die bisherigen Analysatoren dieser Serie. Dies wird erreicht

durch die Verwendung von 6-mm- $\varnothing$ - an Stelle von 9-mm- $\varnothing$ -Säulen sowie durch ein neues Durchflusssystem nach der Säule. Die Broschüren sind erhältlich mit:

**Leserdienst 30**

### Hamilton von A bis Z im neuen Gesamtkatalog H 77

- Welche Mikroliterspritze für Gaschromatographie, für Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie?
- Welche für automatische Probengeber, für keimfreie oder radioaktive Flüssigkeiten?
- Welche Nadelversionen oder Kanülenvarianten stehen zur Verfügung?
- Wo werden welche chromatographischen Harze angewendet?
- Was bedeuten die Code-Bezeichnungen an Hamilton-Erzeugnissen?
- Welche Hamilton-Spritzen sind speziell geeignet zum Einbau in bestehende Gerätetypen?

Dies sind einige der Fragen, die der neue Hamilton-Gesamtkatalog H 77 beantwortet. Ausserdem bilden Hinweise zur Füll- und Einspritztechnik, zur Reinigung und Pflege von Spritzen sowie eine Übersicht über erhältliche Einzelteile und Zubehör für Spritzen, über Dosiervorrichtungen, Diluter und Dispenser wichtige und nützliche Abschnitte im 76seitigen Katalog. Der sorgfältige und übersichtliche Aufbau des Inhalts wird durch detaillierte Beschreibungen, informative Abbildungen und komplette Preisangaben vervollständigt. Bitte verlangen Sie den Hamilton-Gesamtkatalog H 77 mit:

**Leserdienst 31**

### Neuer Katalog: «Optische Filter»

In dem neuen 20seitigen Katalog von ORIEL werden erstmals serienmässig Interferenzfilter für das Vakuum-UV angeboten. Dazu kommt ein breites Angebot an Interferenzfiltern vom UV bis in den nahen Infrarotbereich plus Farbglasfilter und Graufilter.

Besonders interessant wird der Katalog durch die ausführliche Darstellung von Einflussfaktoren auf die Funktion der Filter und die Möglichkeit der Einzelanfertigung von Interferenzfiltern nach besonderen Spezifikationen.

Ausführliche Unterlagen erhalten Sie mit:

**Leserdienst 32**

### Hochreines Wasser für das Laboratorium

Nicht nur im Produktionsbereich der Elektronik-Industrie wird hochreines Wasser benötigt.

Für die Herstellung der empfindlichen MOS und ähnlicher Elemente gelten hohe

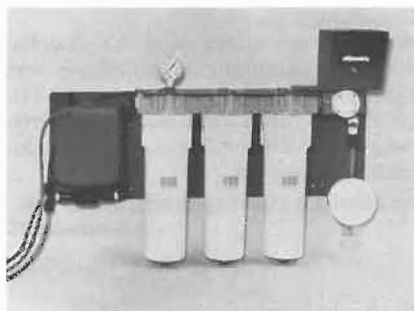
Qualitätsanforderungen für Wasser. Der Widerstandswert muss über 15 Megohm-cm liegen. Das Wasser muss frei sein von allen Kontaminanten und Bakterien mit einer Grösse über  $0,45 \mu\text{m}$  und in Mengen bis zu 15 l/min zur Verfügung stehen. Seit einigen Jahren findet das Super-Q-System von Millipore, das diesen Anforderungen entspricht, in zunehmendem Masse in der Industrie Verwendung.

Jetzt gibt es ein ähnliches System in kleinerer Ausführung, das nach Angabe des Herstellers die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit von Labortests, bei denen Wasser als Reagenz oder zur Verdünnung eingesetzt wird, erheblich erhöht. Das System soll hervorragend für Arbeiten mit Gewebekulturen, für die Oberflächenchemie, die Atomabsorption, die Flüssigkeitschromatographie und ähnliche Anwendungen, bei denen selbst geringste Spuren von Verunreinigungen die Testergebnisse beeinträchtigen können, geeignet sein.

Das System trägt die Bezeichnung Milli-Q. Es wird mit vorbehandeltem Wasser aus einer Umkehr-Osmose-Einheit, aus einer Destille oder aus einer Vollentsalzungsanlage gespeist und bewirkt eine Hochreinigung des Wassers auf eine Qualität, die alle bekannten internationalen Normen, einschliesslich BSI, CAP und ASTM übertrifft.

Das System besteht aus genau aufeinander abgestimmten Elementen mit Aktivkohle und stark sauren/stark basischen Ionenaustauscherharzen zur Entfernung gelöster organischer und ionischer Kontaminanten. Direkt vor dem Auslass ist eine Twin-90 Einweg-Filtereinheit installiert, die alle Partikel und Mikroorganismen mit einer Grösse über  $0,22 \mu\text{m}$  entfernt.

Die Wasserqualität wird kontinuierlich mit Hilfe eines Widerstandsmessgerätes überwacht. Dieses ist entweder mit einer Anzeigeluchte, die bei einem bestimmten Widerstandswert anspricht, oder mit einem Meg-O-Meter Anzeigergerät verbunden. Hochreines Wasser steht kontinuierlich in Mengen von 1,5 l/min zur Verfügung.



Eine eingehende Beschreibung des Milli-Q-Systems mit einem Vergleich zwischen herkömmlichen Methoden zur Wasseraufbereitung und dieser neuen Konzeption finden Sie in der Broschüre PB 430, die Sie erhalten mit: **Leserdienst 33**

### Hochempfindlicher, einfach zu handhabender Lecksucher



Vorführung des Varian-Lecksuchers 925-40 der noch Lecks von nur einem zehnbillionstel Kubikzentimeter pro Sekunde registriert, am Stand der Capolo SpA an der IPAK IMA 76, der internationalen Mailänder Packmittel-Messe.

Der Varian-Lecksucher 925-40, der noch auf Lecks von nur  $10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$  anspricht, hat das Problem der Dichtigkeitsprüfung von Konservendosen mit leicht zu öffnenden Patentverschlüssen («easy-open cans») gelöst.

Dieser Lecksucher wurde am Stand der Capolo SpA an der IPAK IMA 76, der internationalen Packmittel-Messe, die vom 16. bis 22. Februar in Mailand stattfand, vorgeführt. Die Firma Capolo SpA mit Sitz in Montecchio, Provinz Emilia, ist italienischer Hersteller von «easy-open» Konservendosen für Nahrungsmittel und andere vakuumverpackte Produkte. Mit dem Varian-Lecksucher 925-40 kann diese Art von Abpackung nun leicht und sicher auf Dichtigkeit geprüft werden.

Die Empfindlichkeit des Varian-Lecksuchers ist so hoch, dass die Vakuumdichtigkeit einer Konservendose für länger als ein Jahr gewährleistet ist.

Wegen seiner vereinfachten Bauweise ist der 925-40 leicht zu handhaben und zu warten. Die Ventilanzordnung ist einfach gehalten, und nur eine kleine mechanische Pumpe dient sowohl als Vorvakuum- als auch als Vorpumpe.

Der Lecksucher 925-40 gehört zu einer ganzen Reihe von Varian-Lecksuchern, wie auch der 925-VFT, der mehr als 1000 «easy-open»-Patentdosendeckel in der Stunde prüfen kann.

Durch den Einsatz des Lecksuchers bietet Capolo ihren Kunden höchste Fertigungs-

normen bei der Dosenherstellung, die wiederum dem Konsumenten mit Sicherheit frische Nahrungsmittel garantieren.

Weitere Informationen: **Leserdienst 34**

### Calibrator Typ OM 472

Der Typ OM 472, als jüngstes Kind der Familie der pneumatischen Eich- und Kontrollgeräte, bietet ein Optimum an Vielseitigkeit und Kompaktheit.



Ein ansprechendes Leichtmetallgehäuse vereinigt eine Druck- und Vakuumsimulationseinrichtung zur Kontrolle und Eichung von Wirkdrucktransmittern mit zwei Präzisions-Druckminderern und einem Vierweg-Ventil zur Überprüfung von Geräten mit pneumatischem Einheitssignal.

Zur Kontrolle dienen 2 Micromanometer Thommen von 0,1% Genauigkeit. 44 verschiedene Messbereiche und Masseinheiten mit Skalenlängen zwischen einem und vier Meter, dargestellt in mehreren Zeigerumdrehungen, sind lieferbar.

Zum Schutz der Instrumente, vor allem bei kleinen Messbereichen, können angepasste Drucksicherungen des Typs 111 eingebaut werden.

Durch den Einbau eines integrierten pneumatischen und/oder elektrischen Vibrators lässt sich das hohe Auflösungsvermögen der Instrumente voll ausnützen.

Abmessungen:  $410 \times 260 \times 230 \text{ mm}$ , Gewicht: ca. 8 kg (je nach Ausrüstung).

**Leserdienst 35**

### Aminosäuren/Peptid Analyzer Kit

Eine kürzliche Umfrage in USA zeigte, dass die Realisierung von Forschungsprojekten in der Biochemie oft an den hohen Anschaffungskosten von Analysengeräten scheitert. Aus diesem Grunde brachte die Durrum Chemical Corp. drei Aminosäurenanalysatoren-Kits zum Selbstbau auf den Markt.

Diese Selbstbau-Analyser lassen sich für Peptidhydrolysate, biologische Flüssigkeiten, Peptid-Fingerprinting und zur Analyse von Polyamiden einsetzen. Alle drei Geräte arbeiten nach der Einsäulenmethode mit typischen Durchlaufzeiten von

Peptidhydrolysate	2 h
Biologische Flüssigkeiten	5 h



Peptid Fingerprints 11 h  
Polyamine 50 min

Zur Wahl stehen  $\varnothing$  9 mm Standardsäulen für den Ninhydrinnachweis und  $\varnothing$  3,2 mm Microsäulen für Ninhydrin- oder Fluoropa (o-phtalaldehyde) Nachweis. Ein spezieller Zusatz gestattet den Fluoreszenznachweis von Polyaminen. Typische Nachweisgrenzen bei Ninhydrin sind 2–20 Nanomol und bei Fluoropa 200 Picomol.

Der Zusammenbau und die Ausprüfung der Geräte ist unkompliziert und dauert nur wenige Tage.

Haupteinsatzgebiete der Selbstbauanalyser sind Proteinlabors, Labors mit kleinem Probenanfall und der Umbau älterer Zweisäulengeräte auf die Einsäulenmethode.

Eine ausführliche Beschreibung der Kits befindet sich im Durrum Resin Report Nr. 7, welcher auf Wunsch zugestellt wird.

**Leserdienst 36**

### Ein Sterilitätstestsystem, das alle Anforderungen (auch die neuesten) erfüllt

Diverse Pharmakopöen haben die Forderungen nach Sterilität zusätzlich zu Injektabilia auch auf andere Arten von Arzneimittelzubereitung ausgedehnt.

Zur Erhöhung des Aussagewertes solcher Tests empfiehlt Ihnen die IG die *Satorius Membranfilter-Methode*, denn diese bietet Ihnen Vorteile wie

- einwandfreie und reproduzierbare Ergebnisse,
- sicherer Ausschluss sekundärer Kontaminationen während den Prüfungen,
- geschlossenes System,
- einfache Handhabung

und weitere Pluspunkte, die Ihnen kein anderes System bieten kann:

- Prüfung des Inhaltes von jedem Behälter (Ampulle, Infusionsflasche usw.) mit zwei oder mehr Nährböden;
- Bebrütung im Filtrationsgerät selber, also Ausschluss der häufigsten Ursache sekundärer Kontaminationen.

Das sind Vorteile, die Ihnen kein anderes System so komplett bieten kann. Noch mehr Vorzüge entnehmen Sie dem umfassenden Prospekt, den Sie erhalten mit:

**Leserdienst 42**

### Die Rothsche Naturstoffliste

Diese Neuauflage soll die Schriftreihe «Seltene Naturstoffe» fortsetzen. Auf rund 200 Seiten werden die wichtigsten Naturstoffe mit Bezug auf ihre toxikologischen, physikalisch-chemischen und chromatographischen Eigenheiten detailliert behandelt. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Bestimmung von toxischen Stoffen durch chromatographische Methoden gewidmet. So sind die Methoden für Rückstandsanalysen von Pestiziden, Mikrotóxiden und anderen in der Lebensmitteluntersuchung wichtigen Stoffe in der Naturstoffliste aufgeführt. Die wichtigsten Lösemittel, Absorbentienmittel und Reagenzien für die Naturstoffchemie sind mit Spezifikationen und teilweise auch mit Anwendungshin-

weisen in der Naturstoffliste aufgeführt, damit Interessenten nach diesen wichtigen Hilfsmitteln nicht in unseren anderen Katalogen suchen müssen.

Die Naturstoffliste erhalten Sie mit:

**Leserdienst 43**

### Glycidäther der Emser Werke AG

Die Emser Werke AG, Domat/Ems, Schweiz, bekannt als Hersteller von Epoxidharzen, bieten eine breite Palette von aliphatischen und aromatischen Verbindungen an, die im Molekül eine oder mehrere Glycidäthergruppen enthalten. Durch die hohe Reaktivität der in Glycidäther enthaltenen 1,2-Epoxidgruppen sind derartige Verbindungen einer Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten zugänglich. Für die Praxis von besonderem Interesse sind die mit polaren Verbindungen bereits unter sehr einfachen Bedingungen mit hohen Ausbeuten ablaufenden Additionsreaktionen unter Öffnung des 1,2-Epoxidringes, die zu ausserordentlich interessanten Zwischen- oder Endprodukten führen. Durch Umsatz mit z.B. Säuren, Alkoholen, Aminen, Thioverbindungen usw. werden auf diesem Wege Additionsverbindungen erhalten, die für die folgenden Anwendungen von grossem technischen und wirtschaftlichen Interesse sind:

Stabilisatoren, Antistatika, Polyesterharze, Wachse, Haftvermittler für Reifencord, Färbereihilfsmittel, Textilhilfsmittel, Synthesefaserherstellung, Tenside, Pestizide, pharmazeutische Industrie, Papierindustrie, Mineralölindustrie, Photographie und graphische Industrie.

Weitere Informationen und technische Unterlagen werden zugestellt mit:

**Leserdienst 44**

## Berichte, Informationen

### Weiterbildungs-Darlehen für kurzarbeitende Berufsleute

Die Tatsache, dass die Zahl der Arbeitslosen und Kurzarbeiter in der Schweiz rückläufig ist, kann für die rund 13000 respektive 23000 Betroffenen ein wenig wirksamer Trost sein. Als geradezu tragisch muss der Zustand bezeichnet werden, dass aus gewerblich/technischen Berufen viele strebsame Leute – die sich zu stark spezialisiert haben – von der unvermindert stark andauernden Strukturkrise betroffen sind; in fremden Wirtschaftssektoren eingesetzt, zeigt sich, dass sie aber nicht die notwendige Ausbildung mit sich bringen.

Oekreal, Kaufmännisches Schulungs-Zen-

trum Winterthur/Zürich, hat auf privatwirtschaftliche Initiative hin zinslose Weiterbildungsdarlehen bereitgestellt, die teilweise erst nach der Ausbildungszeit (1 Jahr) zurückbezahlt werden können. Die Schulleitung hat sich schon vor einem Jahr zu diesem Schritt entschlossen, nachdem es offenbar geworden ist, dass technische und gewerbliche Berufsleute mit der Zusatzausbildung auf administrativem, arbeits- und führungstechnischem Gebiet im Arbeitsprozess leichter volle Eingliederung finden, weil sie in verschiedenen Funktionen einsatzfähig sind. Die bisher gemachten positiven Erfahrungen, in diesem Sinne strebsamen Berufsleuten eine Unterstützung zu gewähren, zeigen deutlich, dass der

Entschluss richtig war und die Aktion beibehalten werden soll.

Die Ausbildung findet abends oder samstags statt und kann auch dann weitergeführt und abgeschlossen werden, wenn der Teilnehmer wieder voll arbeitsfähig ist.

Um in den Genuss des Darlehens zu gelangen, hat der Kandidat (oder die Kandidatin) folgende Bedingungen zu erfüllen:

- Er muss sich über eine Lehre in einem technischen oder gewerblichen Beruf ausweisen;
- er hat die Arbeitslosigkeit oder Kurzarbeit mit mindestens fünfprozentiger Lohnneinbusse nachzuweisen;
- er muss willens sein, während sechs Stunden pro Woche dem Direktunter-

richt in Winterthur oder Zürich zu folgen und ein Pensum von zwei bis fünf Stunden Aufgabenzeit zuhause nicht scheuen.

Interessenten, welche diese Bedingungen erfüllen, wenden sich direkt an das Zentral-Sekretariat von Oekreal, Kaufmännisches Schulungs-Zentrum, Untertor 27, 8401 Winterthur (Telefon 052/22 83 56).

### Der chemische Wert eines Menschen: von Fr. 2.50 bis 15 Millionen!

Aufgrund einer Arbeit amerikanischer Wissenschaftler – in welcher einmal mehr belegt wird, dass das Ganze mehr sein kann als die Summe seiner einzelnen Bestandteile – hat ein Schweizer Chemiker den «Wert» eines Menschen in unserer Landeswährung errechnet:

Der Wert der Rohstoffe, aus denen ein durchschnittlich schwerer Mensch besteht, soll nur ungefähr Fr. 2.50 betragen. Die Tatsache, dass unser Körper zu 55–60 Prozent aus köstlichem, aber billigem Wasser besteht, scheint dabei besonders auf den Preis gedrückt zu haben.

Berechnet man hingegen den «Preis» eines Exemplars der Gattung Mensch aufgrund der Zusammensetzung seiner teils höchst kompliziert aufgebauten chemischen Verbindungen und nach den zurzeit gültigen Chemikalienpreisen, so kommt man auf die stolze Summe von ungefähr 15 Millionen Schweizer Franken. Dass dies nicht zu hoch gegriffen ist, illustrieren ein paar willkürlich herausgegriffene Preisbeispiele: Es kosten je ein Gramm des menschlichen Eiweissstoffes Albumin Fr. 9.–, der Erbsubstanz DNS Fr. 2000.–, des Menstruationshormons FSH 12 Millionen Franken und des milchfördernden Hormons Prolactin

gar etwa 44 Millionen Schweizer Franken. Da kann man nur sagen – es ist doch schön, dass wir so wertvoll sind! IC

### Schweizer Chemiker schlägt neue Klassifizierung der Elemente vor

In einem kürzlich in der amerikanischen Fachzeitschrift «Chemistry» erschienenen Artikel wird das vom Schweizer Chemiker E. Thommen (Bilten GL) entwickelte «Schalensystem» der Elemente sehr positiv bewertet. Dieses System stellt die Elektronenkonfiguration eines jeden Elementes im elektrisch neutralen Zustand dar und basiert auf den Ordnungszahlen. Es enthält alle Informationen des von Mendeleev aufgestellten klassischen Periodensystems, ohne aber dessen bekannte Mängel aufzuweisen; dadurch wird der Chemieunterricht in den Schulen wesentlich vereinfacht. IC

## Chemie-Wirtschaft

### Der Siegeszug eines Schweizer Epoxidharzes: 90 000 Tonnen jährlich!

Vor dreissig Jahren kam ein neues Epoxidharz (Araldit) auf den Markt; damit wurde erstmals das Gebiet des Kunstharzverbindens von Metallen betreten. Die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten dieses Produktes haben ihm zu einem weltweiten Siegeszug verholfen: ob es darum geht, Isolatoren herzustellen, Brücken-, Autobahn- oder Sportstadionelemente aus Beton zu «verkleben», Kunstwerke aus der Vergangenheit zu restaurieren oder vor dem «Zahn der Zeit» zu schützen – das Schweizer Epoxidharz leistet stets unschätzbare Dienste.

Dementsprechend wächst die Nachfrage nach diesem Kunstharz. Dies veranlasste die Schweizer Herstellerfirma (Ciba-Geigy) ihre Jahreskapazität auf 90 000 Tonnen zu erhöhen, wovon 27 000 Tonnen im Werk Monthey produziert werden sollen. IC

### Die chemische Spezialitäten-Industrie soll in der Schweiz bleiben

Die Errichtung der ersten schweizerischen Chemiefabriken im Ausland geht auf das 19. Jahrhundert zurück: 1891 in Frankreich,

1896 in Deutschland, 1899 in Polen. Wirtschaftliche, politische und technische Gründe wie auch Zollprobleme führten zwangsläufig zu einer vermehrten Verlagerung in andere Länder: heute haben die Schweizer Chemieunternehmen Produktions- und Forschungszentren in 51 Ländern, verteilt auf alle Kontinente.

#### Warum ins Ausland gehen?

Seit einiger Zeit wird viel von der Verlagerung chemischer Produktionszentren ins Ausland gesprochen, was in der öffentlichen Meinung einige Bedenken hervorruft. Wie aber sieht es in Wirklichkeit aus?

In der Schweiz, wo einer weiteren industriellen Expansion aus ökologischen, geographischen und demographischen Gründen ohnehin Grenzen gesetzt sind, haben verschiedene Faktoren – namentlich konjunktureller und währungspolitischer Natur – dazu geführt, dass heute gewisse Fabrikationszweige nicht mehr rentabel sind; dies trifft insbesondere auf die Massenartikelproduktion zu. Andererseits ergreifen ausländische Regierungen Massnahmen, um die Schweizer Industriellen zu zwingen, in ihren Ländern zu produzieren.

Mit Rücksicht auf die unvermeidliche Wandlung ihrer Strukturen muss die chemische Industrie die Verlagerung gewisser Produktionszweige ins Ausland in Betracht ziehen; dies wird aber grundsätzlich nicht

aus kurzfristigen Erwägungen heraus geschehen, sondern vielmehr erst nach Prüfung aller Gegebenheiten. Eine Auslandsverlagerung, bei der namentlich die Faktoren Geld, Menschen, Organisation usw. eine wesentliche Rolle spielen, bedeutet für jedes Unternehmen das Eingehen grosser Risiken.

#### Was in der Schweiz bleiben wird

Wie aus kürzlichen Äusserungen verschiedener Unternehmensleiter zu schliessen ist, sind kaum spektakuläre Auslandsverlagerungen zu erwarten. Selbst wenn der inländische Anteil an der Schweizer Chemie gegenüber den Tätigkeiten im Ausland zurückgeht, wird doch die absolute Anzahl Arbeitsplätze im Inland bestehen bleiben. Wie es Dr. L. von Planta, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, unterstrichen hat, «sollten wir auf dem Spezialitätenggebiet in der Schweiz bleiben, auf dem Gebiet von Produkten also, die einen möglichst hohen Innovationswert haben und bei denen die 'added value', d.h. das, was wir in der Schweiz mit unseren Händen und mit unseren Köpfen dazu tun, möglichst gross ist. Nur mit Produktionen, in denen wir am stärksten konkurrenzieren, sollten wir an Orte hingehen, in denen wir unter vergleichbaren Konkurrenzverhältnissen mit unseren Konkurrenten leben können». IC

# Forschung, Wissenschaft

## Herstellungsmöglichkeiten metallischer Werkstoffe (besonders der Stähle) mit sehr engen Eigenschaften-Toleranzen

B. Marincek \*

Institut für Metallurgie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

### Abstract

A first part of this paper deals with recent tendencies in the development and production of metallic materials, especially of steels. In connection with the discussion of subsequent steps in the production, which ultimately lead to the as-cast or end-structure it is demonstrated, using some steels as examples, that with high-quality metallic materials the mere chemical composition as it is used today in most cases will not give sufficient information. As a result it becomes evident, that the main aim in the production of metallic materials consists in the reproducible attainment of a necessary structure with the resulting properties within narrow limits. Therefore subsequently all production steps are discussed with regard to structure control of melting, solidification, heat treatment and deformation.

As a consequence of the above-mentioned it is necessary, that a desired structure can be exactly characterized in a quantitative way, this aim being helped by the application of structure-related standards of metallic materials.

### Einleitung

Bekanntlich wird die Herstellung metallischer Werkstoffe (z.B. Stähle) immer problemreicher, weil die Anforderungen an deren Qualität immer höher werden. Es werden nicht nur Stähle mit höheren Eigenschaftswerten erzeugt (quantitative Qualität), sondern auch mit kleineren Eigenschaften-Streuungen, inkl. Anisotropie (qualitative Qualität) verlangt [1]. Eine der Folgen dieser Entwicklung sind die Klagen der Verbraucher, dass sie von den Herstellern in vielen Fällen die gewünschte Qualität, vor allem was die Gleichmässigkeit der Eigenschaften betrifft, nicht bekommen. Wie kann aber dieses Dilemma beseitigt werden?

Im Folgenden wird versucht, auf die Ursachen zu stossen und diejenigen Möglichkeiten aufzuzeigen, die die heutige Situation verbessern könnten.

### Heutige Entwicklungstendenzen

Auf dem Gebiete der Entwicklung metallischer Werkstoffe zeichnen sich verschiedene Entwicklungstendenzen ab, und zwar

- an metallische Werkstoffe, z. B. Stähle, werden immer höhere Anforderungen in quantitativer Hinsicht, d. h. zahlenmässig höhere Eigenschaften (quantitative Qualität), angestrebt und erreicht; gleichzeitig wird aber Wert auch auf

- gleichmässigeren Eigenschaften, d. h. mit geringeren Streuungen (Eigenschaftentoleranzen, qualitative Qualität) gelegt. Weiterhin erfolgt immer mehr und mehr
- die Ausrichtung auf Gebrauchseigenschaften, mit denen der Verarbeiter direkt arbeiten kann; so wird nicht  $\delta_B$ , sondern  $\delta_{0,2}$ , weiterhin Bruchzähigkeit, Bearbeitbarkeit, Hochtemperatur-Dauerstandfestigkeit, Ermüdung, Wechselfestigkeit usw. gefördert;
- eine Abnahme der Zahl der Sorten, z. B. der Stähle; dabei sollen mit gleichen Stahlorten grössere Bereiche befriedigt werden, was zusätzliche Anwendungsschwierigkeiten bringen kann. Nicht zuletzt können
- ungenügende Werkstoffnormen erwähnt werden; die heutigen Normen sind aufgebaut auf den minimalen Eigenschaften ohne Toleranzangabe (meistens sind diese nicht direkt anwendbar, wie  $\delta_B$ ), und auf der chemischen Analyse der Legierung, die, wie wir später sehen werden, keine Garantie für enge Toleranzen der Eigenschaften bringt.

Der Verbraucher spürt diese Lage. Er hilft sich z. B. dadurch, dass er sehr grosse Stahlchargen bestellt (z. B. 100 t) in der Annahme, dass damit die Garantie des einheitlichen Materials gegeben ist. Die Frage ist, ob er auf diese Art wirklich einheitliches Material bekommt. Der weitere Ausweg der Verbraucher besteht in der Auswahl der Chargen mit optimalen Eigenschaften beim Hersteller. So ein Vorgehen ist allgemein undurchführbar und auch unwirtschaftlich, und vor allem von der Kontrolle (z. B. der Probenahme) abhängig, die z. B. die Gleichmässigkeit sichern sollte.

Keines dieser Vorgehen garantiert die Gleichmässigkeit der Lieferung, d. h. die Abweichungen der Eigenschaften in gewünschten Grenzen.

### Heutige Art der Herstellung der Metallegierungen (z. B. der Stähle)

Die wichtigsten Teilschritte auf dem Wege der Herstellung der Metallegierungen sind aus Abb. 1 ersichtlich. Durch die Rohstoffwahl hat der Metallurge die Möglichkeit, die geeigneten Ausgangsmaterialien für seine Legierung zu wählen. Die so ausgesuchten Rohstoffe werden dann verflüssigt (erschmolzen), wor-

\* Prof. Dr. Borut Marincek, Institut für Metallurgie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8092 Zürich

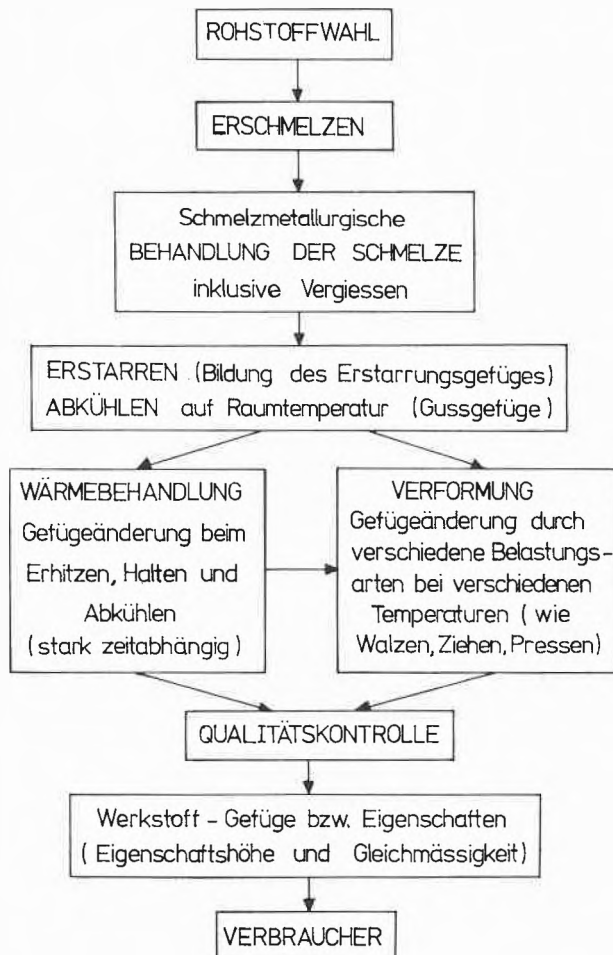


Abb. 1: Wichtigste eigenschaftsbestimmende Teilschritte der Herstellung metallischer Werkstoffe, z. B. Stähle.

auf die schmelzmetallurgische Behandlung der Schmelze (z. B. Legieren, Entgasen, Desoxydieren, Entschwefeln, Temperatureinstellung, Homogenisieren bezüglich der Analyse und der Temperatur, Ausscheidung der Desoxydationsprodukte usw.) erfolgt. Bei Schmelzen wird vor allem versucht, die Zusammensetzung der Schmelze im vorgeschriebenen Rahmen zu halten und die Charge bei der vorgeschriebenen Temperatur zu vergiessen. In der Giessform (z. B. in der Kokille) erfolgt die Erstarrung, einer der wichtigsten Schritte zur Herstellung metallischer Werkstoffe mit gewünschten Eigenschaften. Beim Erstarren bildet sich das sogenannte Erstarrungsgefüge, das entweder als Endprodukt zur Anwendung kommt (z. B. als Gussstücke in der Giesserei), oder aber erst durch Verformen (wie Walzen, Schmieden, Ziehen, Pressen usw.) oder durch die Wärmebehandlung (Erhitzen, Halten und Abkühlen oder Abschrecken) auf die gewünschte Form und Eigenschaften gebracht wird. Die Qualitätskontrolle auf dem ganzen Wege soll dazu führen, dass als Resultat Legierungen mit gewünschten Eigenschaften mit gewünschten Toleranzen vorliegen, die einem bestimmten Gefüge entsprechen.

### Folgerungen für die Gleichmässigkeit des Gefüges bzw. der Eigenschaften der Legierungen

Aus dem Besprochenen geht hervor, dass die Erstarrung die Schlüsselstellung bei der Herstellung der Legierungen innehat. Deshalb ist es wichtig zu wissen, welche Faktoren für das Erstarrungsgefüge bzw. für die damit zusammenhängenden Eigenschaften von Bedeutung sind. Die erstarrungsgefügebeeinflussenden Faktoren sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1: Erstarrungsgefügebestimmende Faktoren

1. *Chemische Analyse* inkl. die der Spurenelemente, die in sehr kleinen Mengen, in der Regel in einer Menge von weniger als 1000 ppm vorkommen, wie O, N, H, Pb, Sn, Cr, Sb, As usw.
2. *Erstarrungsgeschwindigkeit* (je höher diese ist, um so feinkörniger ist das Gefüge und um so geringer sind die Seigerungen).
3. *Keimzustand der Schmelze* und die während der Erstarrung an der Erstarrungsfront sich bildenden Keime.
4. *Stofftransport beim Erstarren*, besonders an der Erstarrungsfront, womit die Morphologie des Gefüges, Keimbildung, Gefügefehler usw. beeinflusst werden, wie Stengelkristalle, Globulite, sowie
5. *Gussgefügefehler* (Mikro- und Makrofehler), wie Hohlräume (Risse, Gasblasen-Lunkeln), Kristall- und Blockseigerung, nichtmetallische Einschlüsse inkl. grobe Schlackenteile, Oberflächenfehler, Gefügespannungen usw.

Aber auch durch die Wärmebehandlung und/oder Verformung kann das Gefüge metallischer Werkstoffe nachträglich beeinflusst werden, wobei auch eine bessere Gleichmässigkeit erzielt werden kann. Die beeinflussenden Faktoren für diese Vorgänge sind abhängig von der [6]

- Zahl der aktiven Reaktionsstellen (Keime),
- Konzentration der Reaktionsteilnehmer, wie der Atome, Versetzungen usw. und
- Beweglichkeit, die vor allem durch die Kristallstörungen gegeben ist.

Durch diese Vorgänge wird das Gefüge metallischer Werkstoffe bestimmt, wovon deren Eigenschaften abhängig sind.

Damit man aber zu metallischen Werkstoffen mit gewünschtem Gefüge bzw. mit gewünschten Eigenschaften kommt, muss sinnvolle Qualitätskontrolle bei diesen Vorgängen eingesetzt werden, und es muss bekannt sein, welches optimale Gefüge für die Erzielung der gewünschten Eigenschaften anzustreben ist (d. h. Beziehungen zwischen dem Gefüge und den Eigenschaften).

Heute ist die Qualitätskontrolle vor allem auf die Zusammensetzung der Werkstoffe ausgerichtet; die Zusammensetzung allein kann jedoch nicht die geforderten engen Toleranzen sichern, weil das Gefüge und somit die Eigenschaften, wie bereits oben erwähnt, nicht nur von der Zusammensetzung abhängig sind. Bei der Erstarrung, d. h. bei der Gefügebildung während der Erstarrung sind auch wichtig Spurenelemente,

Keimgehalt, Erstarrungsgeschwindigkeit und Erstarrungsgefügefehler, bei der Wärmebehandlung und Verformung das Vorhandensein der Keime, der Versetzungen usw., der Beweglichkeit der Atome, d.h. alles Faktoren, die nicht oder zuwenig durch chemische Zusammensetzung erfasst werden.

Eine Qualitätskontrolle dagegen, die auf das Gefüge nach der Erstarrung, nach der Wärmebehandlung und nach der Verformung ausgerichtet ist, sichert sehr enge Toleranzen und somit ist sie besonders geeignet zur Herstellung der metallischen Werkstoffe mit Eigenschaften, die eine engere Streuung aufweisen.

**Einige Beispiele, die zeigen, dass Gefüge und Eigenschaften nicht nur von der chemischen Zusammensetzung abhängig sind**

Um das in der Praxis erzeugte Erstarrungsgefüge zu verstehen, muss man sich vergegenwärtigen, wie heute die Erstarrung z.B. bei den Walzlegierungen vor sich geht; eine schematische Darstellung zeigt Abb.2, wo verschiedene Erstarrungsarten zusammengestellt sind, und zwar die Erstarrung in den Kokillen zu Block, dann beim Strangguss und beim ESU-Verfahren\*.

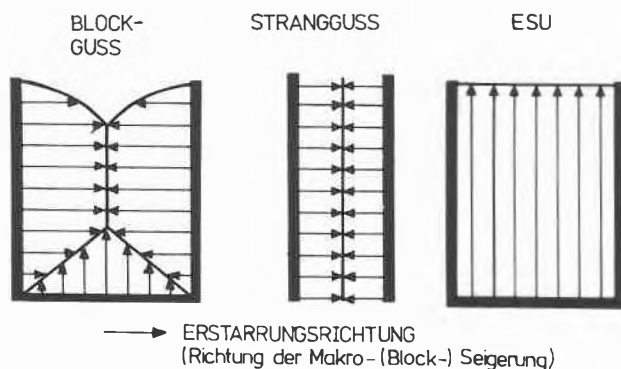


Abb.2: Verschiedene Erstarrungsarten.

Während die Erstarrung beim Block- und Strangguss von aussen zur Mitte erfolgt, wobei es zu Anreicherungen in der Mitte des Blockes (infolge Block-Seigerung) kommt, verläuft die Erstarrung bei ESU von unten nach oben (sogenannte gerichtete Erstarrung), wodurch die Blockseigerung weitgehend ausgeschaltet wird. Hiernach ist der Unterschied zwischen dem Block- und Strangguss-Gefüge verhältnismässig gering, denn in beiden Fällen erfolgt die Erstarrung etwa auf die gleiche Art, dagegen sehr gross gegenüber ESU-Block. Diese Unterschiede sind aus Abb.3 ersichtlich, aus dem hervorgeht, dass bei ESU vor allem die Zähigkeit

\* *ESU-Verfahren:* Elektroschlacken-Umschmelz-Verfahren, nachdem ein Ausgangs-Stahlblock (als eine Elektrode angeschlossen) in flüssiger Schlacke (Schlackentemperatur ca. 1800°C) zu einem neuen Stahlblock in einer wassergekühlten Kupferkokille (als 2. Stromanschluss) umgeschmolzen und zur Erstarrung gebracht wird. Dieses Verfahren liefert z. Zt. Stähle mit bester Eigenschaften-Isotropie (Abb. 2 rechts und Abb. 3).

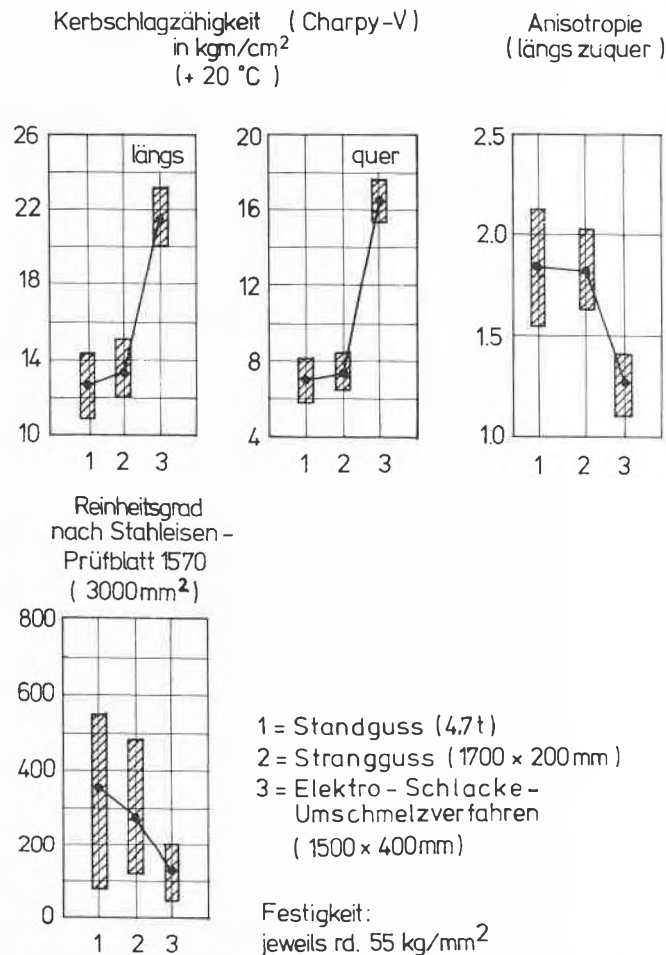


Abb.3: Einfluss des Giessverfahrens auf Reinheit und Kerbschlagzähigkeit (St 52-3).

und die Isotropie gegenüber Block- und Strangguss sehr günstig sind. Auch die Desoxydation der Schmelze, die durch die Zusammensetzung nicht erfasst wird, kann die Eigenschaften wesentlich ändern, wie die Abb.4 zeigt.

In Abb.5 sind ZTU-Diagramme\* zweier Stähle dargestellt; die Zusammensetzung der Stähle liegt innerhalb der Normen; die Zusammensetzung des einen Stahles liegt an der oberen und des anderen an der unteren Grenze der Norm. Ein sehr unterschiedliches Verhalten bei der Wärmebehandlung ist die Folge, wobei z.B. der Umwandlungsbeginn der Zwischenstufe bei einem um 3 Sek. und beim zweiten bei etwa 40 Sek. liegt. Daraus ist ersichtlich, dass die Einhaltung der Normzusammensetzung noch keine Garantie für enge Eigenschaftstoleranzen mit sich bringt.

Wie die Härtebarkeit der Stähle gleicher Zusammensetzung vom Gefüge abhängig ist, zeigt Abb.6, wo

\* *ZTU-Diagramm:* Zeit - Temperatur - Umwandlungs - Diagramm, in dem die Gefügeumwandlungen in Abhängigkeit der Zeit dargestellt sind (Beispiel: Abb.6a und b).

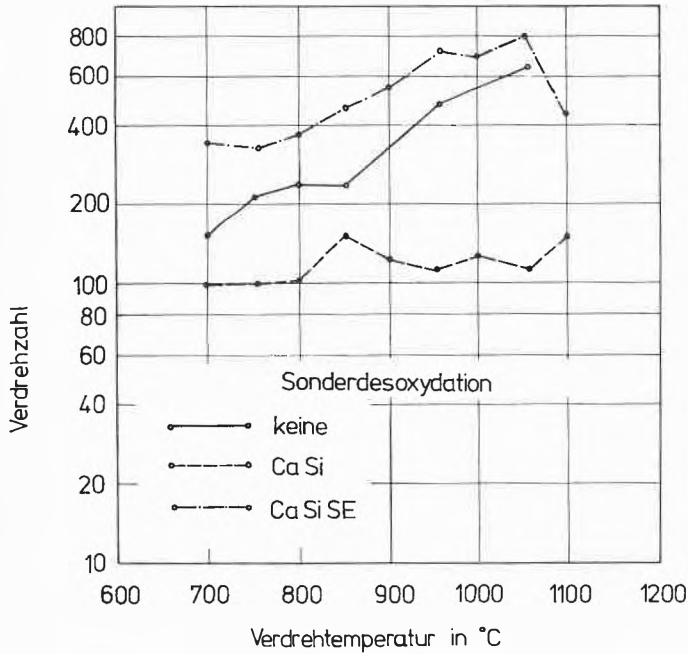


Abb. 4: Formänderungsvermögen des Stahles X10CrAl24 in Abhängigkeit von verschiedenen Desoxydationsmassnahmen (Warmtorsionsversuch) [3].

oben die Jomini-Kurven\* des gleichen Stahles, jedoch einmal in homogenisierter, dann mit maximaler und zuletzt mit minimaler Seigerung dargestellt sind. Das entsprechende Gefügeprofil zeigen die Teilbilder unten, woraus hervorgeht, dass Matensitgefüge eine Breite von über 100 mm bei Proben mit maximaler Seigerung, bis 40 mm bei homogenisierten Proben und bis 20 mm bei der Probe mit minimaler Seigerung aufweist (alle Stähle besitzen praktisch die gleiche Zusammensetzung).

Eine sehr hohe Isotropie (Gefüge-Gleichmässigkeit) kann neuerdings aber auch ohne ESU erzielt werden (Abb. 7); die Werte links wurden dadurch erreicht, dass die Stahlschmelze nach besonderen Verfahren schmelzmetallurgisch behandelt wurde (Einblasen von CaSi oder Mg in die Stahlschmelze). So eine Schmelzbehandlung gewährleistet nicht nur hohe Gleichmässigkeit der Schnürung, sondern auch hohe Einschnürung selbst und hohe Zähigkeit.

Alle diese Bilder zeigen, dass die Eigenschaften der Stähle wesentlich auch von anderen Faktoren, und nicht nur von der chemischen Analyse abhängig sind. Eine genaue Einhaltung der chemischen Analyse genügt also nicht, um metallische Werkstoffe mit engen Toleranzen zu erzeugen. Die Gleichmässigkeit kann nur durch das entsprechende Gefüge dieser Legierungen, das bei allen Stufen der Herstellung angestrebt werden soll, erreicht werden.

\* Jomini-Kurve: Beim Stirn-Abschreckversuch – eine Probe zur Erfassung der Stahlhärtbarkeit – erhaltene Kurven (Beispiel: Abb. 6c).

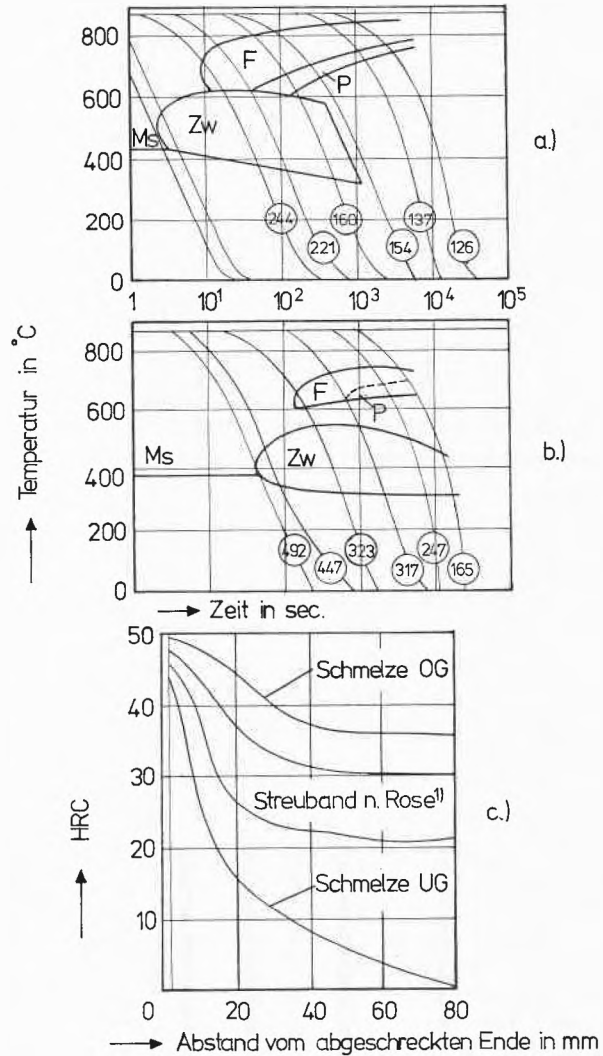


Abb. 5: ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung von Stahl 25CrMo4 bei unterschiedlicher Zusammensetzung; (a) Schmelze UG (untere Grenze der Normzusammensetzung), (b) Schmelze OG (obere Grenze der Normzusammensetzung); Härteverlauf nach Stirnabschreckversuch (c) [4].

**Optimierungsmöglichkeiten der metallischen Werkstoffe durch Gefüge als Ziel- und Kontrollgrösse anstelle der chemischen Zusammensetzung**

Wie gezeigt, soll die Herstellung metallischer Werkstoffe so erfolgen, dass nach der Erstarrung, sowie nach der Verformung und Wärmebehandlung das den gewünschten Eigenschaften entsprechende Gefüge hergestellt wird; es soll gefügebezogene und nicht zusammensetzungbezogene Herstellung betrieben werden.

Um das zu verwirklichen, ist es nötig folgendes anzustreben:

1. Die Betrachtung der Herstellung soll global erfolgen, d.h. die Gefüge- bzw. Zusammensetzungskontrolle soll nicht nur auf die letzten Schritte begrenzt bleiben, sondern sie soll sich auf alle gefügebestimmenden Teilschritte ausdehnen, d.h. auf die Gefügekon-

trolle bei der Erstarrung, bei der Verformung und bei der Wärmebehandlung.

2. Die Kontrolle soll sich nicht auf die Zusammensetzung (auch nicht auf die Normzusammensetzung)

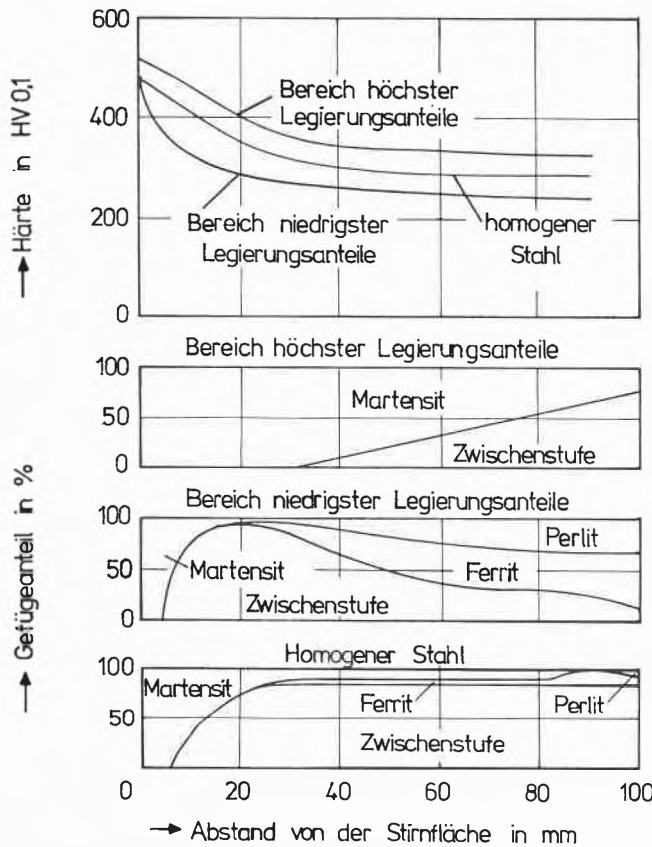


Abb. 6: Härteverlauf und Gefügemengen-Kurven von Stirnabschreckproben des Stahles 25CrMo4 in seigerungsbehafteten und im seigerungsfreien Zustand [4].

ausrichten, sondern auf Gefüge und auf die damit verbundenen Gebrauchseigenschaften, was ein auf Gefüge ausgerichtetes Denken bzw. Betrachten und eine auf das Gefüge ausgerichtete Qualitätskontrolle notwendig macht.

- Die meistens verbreitete Meinung, dass Gussgefüge für die Endigenschaften der Stähle nicht entscheidend ist, d. h., dass man aus dem der vorgeschriebenen Zusammensetzung entsprechenden Gussgefüge durch die Wärmebehandlung und Verformung immer die gewünschten Eigenschaften erreichen kann, muss revidiert werden und zwar um so eher, je höher die qualitative und die quantitative Qualität der metallischen Werkstoffe sein soll.
- Auch die Auffassung, dass die heutigen Normen für die Gleichmässigkeit der Legierungen genügen, muss aufgegeben werden, weil die heutigen Normen z. B. nur minimale Eigenschaften vorschreiben und dabei keine Toleranz nach oben angeben und weil sie vielmals auf die chemische Zusammensetzung (z. B. der Stähle) ausgerichtet sind.

Normen dagegen, die metallische Werkstoffe mit engen Toleranzen sichern, sollen sich gründen auf

- die Gebrauchseigenschaften (mit Toleranzen) und
- das vorgeschriebene Gefüge (mit Toleranzen).

Wie kann aber ein solches Vorgehen konkret realisiert werden? Folgendes müsste in Angriff genommen werden:

- Die Feststellung der Verbraucher-Bedürfnisse in Zusammenhang mit Gefüge und Gebrauchseigenschaften inkl. Toleranzen, die zeigen sollen, was anzustreben ist.

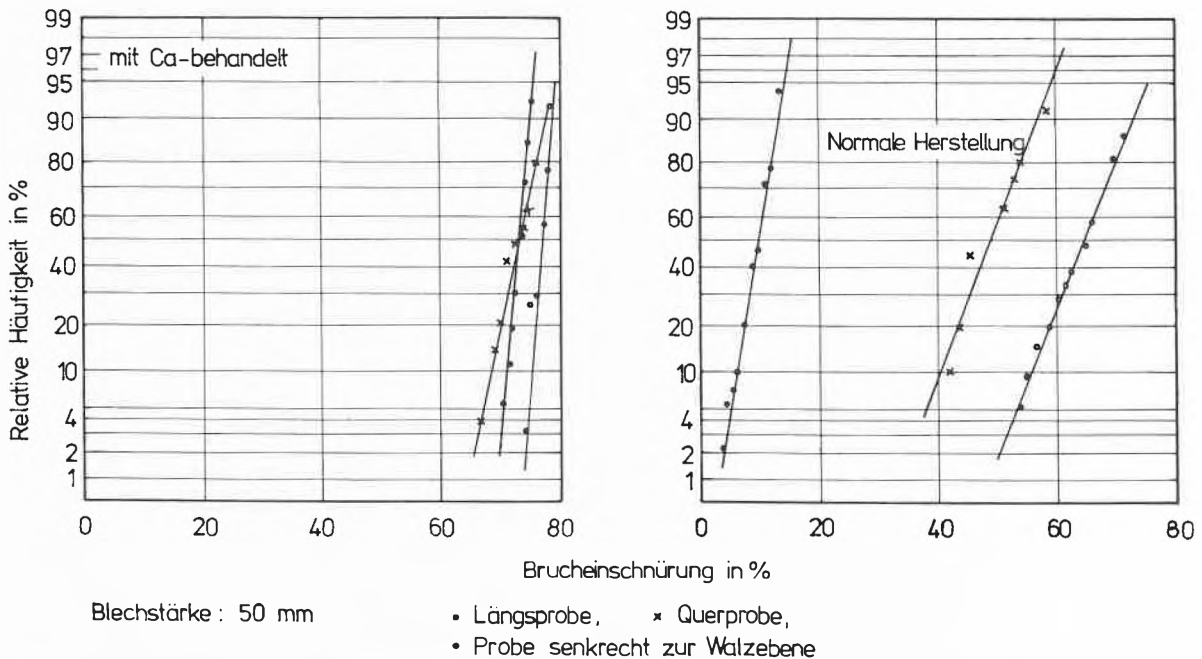


Abb. 7: Stahl FG 36 (ASTM-A 516 Gr 70) Verformbarkeit in den verschiedenen Richtungen von Walzblechen [5].

2. Die Aufstellung bzw. Ausarbeitung der Gefüge-Gebrauchseigenschaften-Beziehungen (inkl. Streuungen), die zeigen sollen, wie das optimale Gefüge aussieht. Diese Arbeiten sollen durch Entwicklungs- und Forschungsförderung auf diesem Gebiete beschleunigt werden.
3. Eine gefügebezogene Kontrolle ist beim Schmelzen, bei der Wärmebehandlung und bei der Verformung einzuführen. Dabei sollen vorhandene Verfahren verbessert, evtl. erweitert und auch neue Wege beschritten werden.
4. Die Zusammenarbeit zwischen Verbrauchern und Herstellern soll gefördert werden, um für beide Seiten eine sinnvolle und wirtschaftliche Lösung anzustreben, wobei am Anfang nicht zuviel Gewicht auf zu strenge Vorschriften gelegt werden soll. Das soll mit der Zeit erfolgen und erst dann, wenn die Bedürfnisse das unbedingt erfordern.
5. Neue, auf Gefüge und Gebrauchseigenschaften (inkl. Toleranzen) beruhende Werkstoffnormen anstreben.

### Folgerungen

Diese Ausführungen haben nicht nur zahlreiche Anregungen gegeben, sondern sicher auch viele Zweifel, vor allem bei den Herstellern, aufgerührt. Es soll aber betont werden, dass die hier gebrachten Möglichkeiten

grundsätzlich nichts Neues darstellen, d.h. sie werden schon an verschiedenen Stellen in Angriff genommen oder bereits angewendet. Für den Fortschritt ist es wichtig, die Fragen so zu stellen, wie sie gewöhnlich nicht gestellt werden, um dadurch auf neue Möglichkeiten aufmerksam zu werden. Dabei muss man allerdings versuchen, sich von der üblichen Denkweise möglichst zu befreien (z. B. von den heute gültigen Normen) und neue Wege beschreiten, was hier unter der Devise: Gefügebeziehung und nicht Zusammensetzungbeziehung versucht wurde, auch auf die Gefahr hin, dass der neue Weg neue Probleme bringt. Wenn aber die Beschäftigung mit diesen neuen Problemen weiterführt, d.h. zur Herstellung besserer metallischer Werkstoffe beiträgt, dann ist so ein Weg sicher als lohnend zu bezeichnen. Über die Richtigkeit so eines Vorgehens kann jedoch nur die Verwirklichung in der Praxis und somit die Zukunft Bescheid geben.

### Literatur

- 1 B. Marincek: Elektrowärme internat. 31 (1973) B 236–239.
- 2 M. Wahlster: Technica 21 (1972) 847–51.
- 3 D. Hengerer, C. Kubisch und W. Holzgruber: Berg- und Hüttenm. Mh. 116 (1971) 417/425.
- 4 H. Straube, A. Kulmbrug und A. Schindler: Technica 22 (1973) 1627.
- 5 E. Spetzler und J. Wendorff: Radex-Rundschau (1976) 595.
- 6 W. Pitch: Stahl Eisen 96 (1976) 557–567.

## 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-Allyl-anilin und Derivaten\*

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

Institut de Chimie Organique de l'Université, Fribourg

#### Abstract

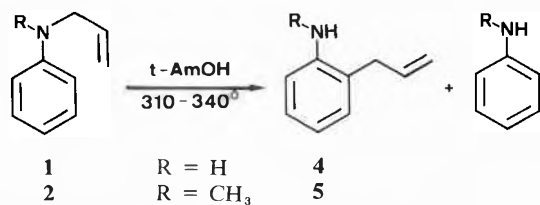
The thermal (t-amyl alcohol, 310 to 340°) and acid catalyzed (2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 145–170°) rearrangement of N-allyl-aniline (**1**), N-allyl-N-methyl-aniline (**2**) and (E)- and (Z)-N-but-2'-enyl-aniline [(E)- and (Z)-**3**] was investigated. In contrast to earlier reports [3,4], **1** rearranges thermally to yield 2-allyl-aniline (**4**), but an appreciable amount of aniline (30–40%), resulting from homolysis, is also formed (scheme 1). The kinetic secondary H/D isotope effect ( $k_H/k_D$ ) for the rearrangement of **1** and  $\beta,\gamma,\gamma\text{-d}_3\text{-1}$  is almost negligible ( $0,98 \pm 0,09$ ; 340°), but the deuterium in **4** is, in accordance with a [3,3]-sigmatropic process, exclusively located at C( $\alpha$ ) and C( $\beta$ ). The anilines **2** and (E)- and (Z)-**3** show, on heating, much higher portions of splitting ( $\approx 60\%$ ) and side reactions ( $\approx 20\text{--}30\%$ ). The amounts of the rearranged anilines **5** and **6** (with inverted allyl chain) are in the order of 10–20% (scheme 2). On the other hand, all anilines undergo clean [3,3]-sigmatropic transformations in 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to give the corresponding 2-allylated anilines **4**, **5** and **6**, respectively

\* Eingegangen am 12. November 1976

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

(scheme 3). Almost no decomposition (< 2%) into aniline or N-methyl-aniline is observed. The acceleration factors ( $k_{H^+}/k_A$ ) at 310° are in the order of 10<sup>6</sup> (see table 1).

In Fortführung unserer Untersuchungen der thermischen und säurekatalysierten Umlagerung von N-Allyl-anilinen – Methylgruppen in  $\alpha$ -Stellung des Allylrestes tragend (vgl. [1,2]) – beschäftigten wir uns mit dem thermischen Verhalten von N-Allyl-(**1**), N-Allyl-N-methyl-(**2**) und (E)- und (Z)-N-But-2'-enyl-anilin [(E)- und (Z)-**3**] in neutralem und schwefelsaurem Milieu. Gemäss älteren Befunden ergibt **1** [3,4] oder auch N,N-Diallylanilin [4] bei der Thermolyse (250–700°) neben undefinierten harzigen Materialien nur die Spaltungsprodukte Anilin und gasförmige Kohlenwasserstoffe. Andererseits ist bekannt, dass **1** in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid bei 140° in ca. 42% Ausbeute in 2-Allyl-anilin (**4**) übergeführt wird [5] (siehe auch [6]).



$$\text{R} = \text{H}: \quad k_{\text{U}} (330^\circ) = 7,75 \pm 0,51 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{U}}^\ddagger = 37,6 \pm 3,7 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{\text{U}}^\ddagger = -17 \pm 6 \text{ e.u.}$$

$$k_{\text{S}} (330^\circ) = 3,27 \pm 0,21 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{S}}^\ddagger = 48 \pm 6 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{\text{S}}^\ddagger = 1 \pm 10 \text{ e.u.}$$

$$\text{R} = \text{CH}_3: \quad k_{\text{U}} (330^\circ) = 3,03 \pm 0,19 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{U}}^\ddagger = 40,2 \pm 3,3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{\text{U}}^\ddagger = -14 \pm 6 \text{ e.u.}$$

$$k_{\text{S}} (330^\circ) = 9,77 \pm 0,61 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{S}}^\ddagger = 48 \pm 6 \text{ kcal/mol}$$

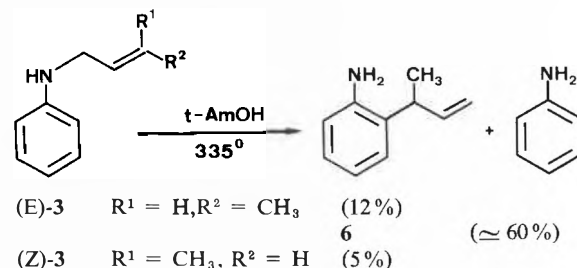
$$\Delta S_{\text{S}}^\ddagger = -2 \pm 8 \text{ e.u.}$$

Schema 1

Wir stellten fest, dass sich N-Allyl-anilin(1) in t-Amylalkohol (t-AmOH) [7] bei 310–340° in 2-Allyl-anilin (4) umlagert (Schema 1). Daneben tritt allerdings bis zu 40% Anilin als Spaltungsprodukt auf [8]. Weitere Produkte wurden praktisch nicht beobachtet (bei  $\tau_{1/2} < 1\%$ ). Die Umlagerung  $1 \rightarrow 4$  erfolgt mit nahezu gleicher Geschwindigkeit [9] auch in Undecan oder 1-Heptanol; die Spaltungsrate zu Anilin steigt dabei jedoch auf 50%. Obwohl ein kinetischer sekundärer H/D-Isotopeneffekt ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ) bei der Umlagerung von 1 und  $\beta,\gamma,\gamma\text{-d}_3\text{-1}$  praktisch nicht auftritt ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  (t-AmOH) =  $0,98 \pm 0,09$ ; 340°), muss die Umlagerung  $1 \rightarrow 4$  über einen cyclischen aktivierten Komplex erfolgen, denn eine präparative Erhitzung von  $\beta,\gamma,\gamma\text{-d}_3\text{-1}$  (1-Decanol, 310°) ergab in 13% Reinausbeute ausschliesslich  $\alpha,\alpha,\beta\text{-d}_3\text{-4}$ . Auch die Aktivierungsparameter der Umlagerung  $1 \rightarrow 4$  (Schema 1) stehen mit einem [3,3]-sigmatropischen Prozess im Einklang, während die Parameter der Spaltungsreaktion zu Anilin sehr gut denjenigen für eine Radikalreaktion entsprechen [11]. N-Methylsubstitution in 1 wirkt sich ungünstig auf die Amino-Claisen-Umlagerung aus, denn beim Erhitzen von 2 (t-AmOH, 320°) wird nur noch ca. 18% 2-Allyl-N-methyl-anilin (5) (Schema 1) erhalten, während die Spaltungsrate zu N-Methyl-anilin auf ca. 59% steigt. Daneben entstehen noch zu ca. 23% mehrere nicht näher untersuchte Nebenprodukte [14]. Die Parameter der Reaktion von 2 [10] lassen für die Bildung von 5 wiederum einen [3,3]-sigmatropischen Prozess zu, während die Entstehung von N-Methylanilin via eine homolytische Spaltungsreaktion [16] erfolgt.

$\gamma$ -Methylsubstitution in der N-Allylkette von Anilinen verhindert die Amino-Claisen-Umlagerung nahezu

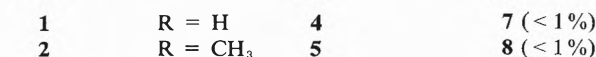
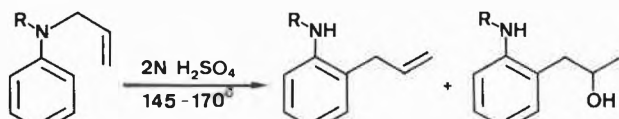
ganz. Beim Erhitzen von N-(E)- bzw. N-(Z)-But-2'-enyl-anilin [(E)- bzw. (Z)-3] in t-AmOH wird die erwartete 2-( $\alpha$ -Methylallyl)-Verbindung 6 nämlich nur noch zu 12 bzw. 5% erhalten [18] (Schema 2). Als Hauptreaktion ( $\approx 60\%$ ) wird die Spaltung von (E)- bzw. (Z)-3 zu Anilin beobachtet. Ferner tritt eine Reihe von Nebenprodukten ( $\approx 30\%$ ) auf, die nicht näher untersucht wurden. Die Inversion der Allylkette in 6 – 2-(E)- und (Z)-But-2'-enyl-anilin [2] sind unter den Nebenprodukten nicht nachweisbar – zeigt, dass es via eine [3,3]-sigmatropische Umlagerung gebildet worden sein muss.



Schema 2

Im Vergleich zu den rein thermischen Umlagerungen der Aniline 1, 2 und (E)- und (Z)-3, die zeigen, dass die Amino-Claisen-Umlagerung von N-Allyl-anilinen wesentlich empfindlicher auf Methylsubstitution in der Allylkette reagiert als die Claisen-Umlagerung entsprechender Allyl-phenyläther (vgl. [19]), verlaufen ihre säurekatalysierten Umlagerungen sehr einheitlich. Die Umlagerung von 1 in 2N Schwefelsäure bei 150 bis 170° ergibt nahezu ausschliesslich 2-Allyl-anilin (4) [20]. Die Menge an gebildetem Anilin beträgt  $< 1\%$ . Als weiteres Produkt (bei  $\tau_{1/2}$  0,8%) tritt 2-(2'-Hydroxypropyl)-anilin (7) – das Hydratisierungsprodukt von 4 – auf (Schema 3). Die Aktivierungsparameter der Umlagerung von 1 und 2 in der Aniliniumform (Schema 3) sind mit einem [3,3]-sigmatropischen Prozess kompatibel und mit denen der säurekatalysierten Umlagerung von N-( $\alpha,\alpha$ -Dimethylallyl)- [1] und N-( $\alpha$ -Methylallyl)-anilin [2] vergleichbar. Überdies ergibt die Umlagerung von  $\gamma,\gamma\text{-d}_2\text{-1}$  in 2N Schwefelsäure bei 185° ausschliesslich  $\alpha,\alpha\text{-d}_2\text{-4}$ . Andererseits findet man für die Umlagerung von 1 und  $\beta,\gamma,\gamma\text{-d}_3\text{-1}$   $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0,98 \pm 0,13$  (2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 160°), was zeigt, dass im Übergangszustand der Anilinium-Umlagerung von  $1\text{-H}^+$  die Bildung der neuen C( $\gamma$ ),C(2)-Bindung noch nicht weit fortgeschritten sein kann [21].

Die säurekatalysierte Umlagerung von (E)- und (Z)-3 kann ebenfalls in 2N Schwefelsäure bei 160° ausgeführt werden [22]. Die Spaltung zu Anilin ist in beiden Fällen  $< 2\%$ . Bei Umsetzungen von (E)- und (Z)-3  $> 80\%$  treten neben 6 in Mengen bis zu gesamthaft 10% 4 Nebenprodukte auf [24]. Die ausschliessliche Bildung von 6 zeigt wiederum, dass auch die Anilinium-Umlagerung von (E)- bzw. (Z)-3- $\text{H}^+$  unter Inversion der Allylkette verläuft.



R = H:  $k(160^\circ) = 4,24 \pm 0,11 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$   
 $\Delta H^\ddagger = 27,1 \pm 4,0 \text{ kcal/mol}$   
 $\Delta S^\ddagger = -12 \pm 9 \text{ e.u.}$

R = CH<sub>3</sub>:  $k(160^\circ) = 8,98 \pm 0,67 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$   
 $\Delta H^\ddagger = 30,3 \pm 3,7 \text{ kcal/mol}$   
 $\Delta S^\ddagger = -3 \pm 9 \text{ e.u.}$

Schema 3

Die  $k_{\text{rel}}$ -Werte der bisher untersuchten thermischen ( $k_{\text{A}}$ ) und säurekatalysierten ( $k_{\text{H}^+}$ ) Amino-Claisen-Umlagerungen von N-allylierten Anilinen (vgl. Tabelle 1) zeigen, dass  $\alpha$ -Methylsubstituenten in der Allylkette die thermische Reaktion erwartungsgemäss beschleunigen, während Methylsubstituenten am N-Atom oder C( $\gamma$ )-Atom der Allylkette die Umlagerung im Vergleich zum Basissystem **1** verlangsamen [25]. Andererseits werden die Anilinium-Umlagerungen durch Methylsubstituenten grundsätzlich beschleunigt im Vergleich

Tabelle 1: Vergleich der relativen Umlagerungsgeschwindigkeiten ( $k_{\text{rel}}$ ) von N-Allyl-anilin (**1**) und methylsubstituierten Derivaten in t-AmOH und 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$k_{\text{rel}}$	N-Allyl-anilin Substituent					
	kein (1)	N-CH <sub>3</sub> (2)	$\alpha$ -CH <sub>3</sub> [2]	$\alpha,\alpha$ -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [1]	$\gamma$ -CH <sub>3</sub> (E)-3	$\gamma$ -CH <sub>3</sub> (Z)-3
$k_{\text{A}}(330^\circ)$	1,0	0,4	4,3	122	$\approx 0,1$	$\approx 0,1$
$k_{\text{H}^+}(160^\circ)$	1,0	2,1	48	13000	1,9	1,8
$k_{\text{H}^+}/k_{\text{A}}$	10 <sup>5 a)</sup>	10 <sup>6 a)</sup>	10 <sup>6 b)</sup>	10 <sup>7 c)</sup>	-	-

a) Für 310° berechnet

b) Für 290° berechnet

c) Für 250° berechnet

zu **1**. Besonders ausgeprägt ist der Effekt bei der  $\alpha$ -Methyl- und  $\alpha,\alpha$ -Dimethylverbindung. Wären ausschliesslich sterische Faktoren massgebend, so sollten die relativen  $k_{\text{A}}$ - und  $k_{\text{H}^+}$ -Werte der beiden letztgenannten Verbindungen vergleichbar sein. In der 10 bzw. 100mal stärkeren Beschleunigung der Anilinium-Umlagerung bei  $\alpha$ -Methylsubstitution spiegelt sich – zumindest zum Teil – die grössere Fähigkeit der methylsubstituierten Allylreste zur Stabilisierung der positiven Ladung im Übergangszustand der Anilinium-Umlagerung wider [27]. Die im Bereich von 10<sup>5</sup>–10<sup>7</sup> liegenden Beschleunigungsfaktoren ( $k_{\text{H}^+}/k_{\text{A}}$ ) der Amino-Claisen-Umlagerung der Aniline stehen mit dem Konzept einer Ladungsverteilung im Übergangszustand der Anilinium-Umlagerungen in Übereinstimmung (vgl. [1,2]). Für präparative Umlagerungen von N-Allyl- in 2-Allyl-aniline, die auch Ausgangsstoffe interessanter Photoumlagerungen sind [28], kommt praktisch nur die säurekatalysierte Reaktion in Frage.

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

### Literatur und Anmerkungen

- 1 S. Jolidon und H.-J. Hansen: *Chimia* 30 (1976) 21.
- 2 S. Jolidon und H.-J. Hansen: *Chimia* 30 (1976) 23.
- 3 F. B. Dains, R. Q. Brewster, J. S. Blair und W. C. Thompson: *J. Amer. Chem. Soc.* 44 (1922) 2637.
- 4 F. L. Carnahan und C. D. Hurd: *J. Amer. Chem. Soc.* 52 (1930) 4586.
- 5 C. D. Hurd und W. W. Jenkins: *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1418.
- 6 M. Schmid, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 105.
- 7 Umlagerungen in Pyrex-Ampullen von ca. 1 ml Inhalt, die mit ca. 0,05 ml 2% iger Lösungen der Aniline beschickt und unter Hochvacuum (0,01 Torr) abgeschmolzen wurden.
- 8 Die Spaltungsrate zu Anilin ist nur unter konstanten Arbeitsbedingungen reproduzierbar. Sie ist u. a. abhängig von der verwendeten Glassorte, was auf Wandeffekte bei der Spaltungsreaktion schliesslich lässt. In Blei-Pottasche-Glas-Ampullen wurden bei 310° bis zu 45%, in Quarzglas-Ampullen bis zu 35% Anilin erhalten.
- 9 Bei 345° wurden folgende Umlagerungsgeschwindigkeiten ( $k_{\text{U}}$ ) gemessen:  $k_{\text{U}}$  (t-AmOH) =  $1,47 \pm 0,07 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{U}}$  (Undecan) =  $1,29 \pm 0,06 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und  $k$  (1-Heptanol) =  $0,80 \pm 0,06 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .
- 10 Es wurde die Reaktandabnahme gas-chromatographisch gegenüber einem Standard gemessen und Umlagerung (U) und Spaltung (S) als Parallelreaktionen behandelt.
- 11 Berücksichtigt man den  $E_{\text{a}}$ -Wert der Gasphasenspaltung von N-Methyl-anilin in Anilinyll- und Methylradikal (60,0 kcal/mol [12]) und die Stabilisierungsenergie (SE) des Allylradikals ( $9,6 \pm 1,5 \text{ kcal/mol}$  [13]), so ergibt sich für die Spaltung von **1** ein  $E_{\text{a}}$  von  $\approx 50 \text{ kcal/mol}$ , was in sehr guter Übereinstimmung mit dem gefundenen  $E_{\text{a}}$  von  $49 \pm 6 \text{ kcal/mol}$  (t-AmOH) steht.
- 12 a. G. L. Esteban, J. A. Kerr und A. F. K. Trotman-Dickenson: *J. Chem. Soc.* 1963, 3879; vgl. auch:  
b. S. W. Benson und H. E. O'Neal: «Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions», National Bureau of Standards, U. S. Government Printing Office, Washington D. C. 1970, S. 446.
- 13 K. W. Egger und A. T. Cocks: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1537.
- 14 Nach Untersuchungen von K. W. Egger et al. [15] erleiden N-Alkyl-N-allylamine bei der Gasphasenpyrolyse eine Retro-En-Reaktion zu Alkyliden-iminen und Propen. Beim Anilin **2** würde diese Reaktion zu N-Phenyl-formimin und Propen führen. Folgereaktionen des instabilen Formimins könnten für die beachtliche Nebenproduktbildung verantwortlich sein.
- 15 a. K. W. Egger: *J. C. S. Perkin II* 1973, 2007;  
b. P. Vitins und K. W. Egger: *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 17;  
c. K. W. Egger und P. Vitins: *Int. J. Chem. Kin.* 6 (1974) 371; vgl. auch:  
K. W. Egger und P. Vitins: *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 2714.
- 16 Die Gasphasenpyrolyse von N,N-Dimethyl-anilin zu N-Methylanilinyll- und Methylradikalen erfolgt mit  $E_{\text{a}} = 57,0 \text{ kcal/mol}$  [17] (vgl. auch [12b], S. 447). Unter Berücksichtigung von  $SE = 9,6 \pm 1,5 \text{ kcal/mol}$  für das Allylradikal [13] ergibt sich für die Spaltungsreaktion von **2** ein  $E_{\text{a}}$ -Wert von  $\approx 47 \text{ kcal/mol}$ . Der gefundene  $E_{\text{a}}$ -Wert von  $43,5 \pm 5 \text{ kcal/mol}$  (t-AmOH) kommt dem abgeschätzten sehr nahe. Gemäss einer Bemerkung in [15c] scheint die Gasphasenpyrolyse von **2** via Homolyse ausschliesslich N-Methyl-anilin zu liefern.
- 17 J. A. Kerr, M. Walter und A. F. K. Trotman-Dickenson: *J. Chem. Soc.* 1964, 3584.

- 18 (E)-3:  $k_{\text{T}}(\text{t-AmOH}, 335^\circ) \simeq 7,4 \pm 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;  
(Z)-3:  $k_{\text{T}}(\text{t-AmOH}, 335^\circ) \simeq 9,1 \pm 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .
- 19 *D. S. Tarbell*: *Org. Reactions* 2 (1944) 1;  
*S. J. Rhoads* und *N. R. Raulins*: *ibid.* 22 (1975) 42.
- 20 Gleiche Ergebnisse liefert die Umlagerung von **1** in einem Gemisch aus Trifluoressigsäure, Wasser, Dioxan (TWD; 2:1:1 v/v) bzw. in 95% iger Trifluoressigsäure. In letzterem Milieu erfolgt die Umlagerung von **1** 5mal rascher als in 2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- 21 Zum Vergleich bestimmten wir  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  von Allyl-p-tolyläther und seinem  $\beta,\gamma,\gamma\text{-d}_3$ -Derivat in TWD (121°). Der Wert von  $0,97 \pm 0,13$  ist ebenfalls sehr klein.
- 22 (E)-3:  $k(2\text{N H}_2\text{SO}_4, 160^\circ) = 7,88 \pm 0,28 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ;  
(Z)-3:  $k(2\text{N H}_2\text{SO}_4, 160^\circ) = 7,79 \pm 0,13 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .  
Umlagerungen von N-(E)-But-2'-enyl-N-methyl-anilinen in reiner Phosphorsäure bei 150° wurden kürzlich auch von *A. Lattes* et al. [23] beobachtet. Allerdings treten entsprechende trans- und cis-1,2,3-Trimethyl-indoline bis zu 30% als Folgeprodukte auf. – Bezüglich des thermischen Verhaltens von (E)-3 in konz. Salzsäure vgl. *A. R. Bader, R. J. Bridgewater* und *P. R. Freeman*: *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3319.
- 23 *K. Krowicki, N. Paillous, M. Rivière* und *A. Lattes*: *J. Heterocycl. Chem.* 13 (1976) 555;  
*A. Lattes*: in "Lectures in Heterocyclic Chemistry" (Eds. R. N. Castle und M. Tisler), HeteroCorporation, Utah (USA) 1976, Vol. III, S.93.
- 24 Die Nebenprodukte stellen Folgeprodukte von **6** dar und zwar trans- und cis-2,3-Dimethyl-indolin sowie die beiden stereoisomeren Hydratisierungsprodukte.
- 25 Bei der thermischen Umlagerung von Allylphenyläthern wird  $k_{\text{T}}$  durch  $\gamma$ -Methylgruppen im Allylrest leicht erhöht:  $k$  (Allyl-phenyläther; Diphenyläther, 184,9°) =  $1,52 \pm 0,02 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;  
 $k$  (But-2'-enyl-phenyläther; Diphenyläther, 184,9°) =  $1,61 \pm 0,02 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  [26].  
Es muss im wesentlichen also der +I-Effekt der Methylgruppe sein, der  $k_{\text{T}}$  der Amino-Claisen-Umlagerung bei N- und  $\gamma$ -Substitution herabsetzt.
- 26 *H. L. Goering* und *R. R. Jacobson*: *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3277; vgl. auch:  
*L. D. Huestis* und *L. J. Andrews*: *ibid.* 83 (1961) 1963;  
*W. N. White* und *B. E. Norcross*: *ibid.* 83 (1961) 1968.
- 27 Ein weiterer Beschleunigungseffekt wird sicher durch die erschwerte Solvation der Aniliniumionen bei  $\alpha$ -Methylsubstituenten in der Allylkette erwirkt. Vorversuche zeigten, dass N-( $\alpha,\alpha$ -Dimethylallyl)-2,6-dimethyl-anilin sich in 2N Schwefelsäure schon bei Raumtemperatur in 4-( $\alpha,\alpha$ -Dimethylallyl)-2,6-dimethyl-anilin umlagert.
- 28 *U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen* und *H. Schmid*: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 178;  
iidem: *Helv. Chim. Acta*, im Druck; vgl. auch [23].

## Synthesis of Indazoloquinones\*

W. Sucrow\*\* and U. Sandmann

Lehrgebiet Organische Chemie der Gesamthochschule Paderborn und Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

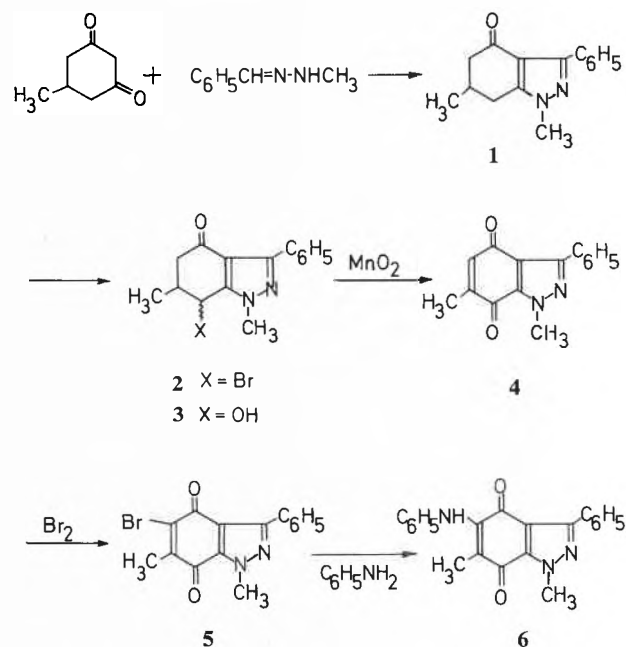
### Abstract

The indazolone **1** was prepared and served as a starting material for the synthesis of the quinone **6**, structurally related to the mitomycin antibiotics, in five steps via compounds **2** to **5**.

Recent activities in the synthesis of indazoloquinones, structurally related to the mitomycin antibiotics [1,2], prompt us to report on our own results in this field.

Oxidative condensation of 5-methyl-1,3-cyclohexanedione with benzaldehyde methylhydrazone in the manner described in earlier papers [3] gave the 1,6-dimethyl-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazolone **1**. Treatment of **1** with N-bromosuccinimide introduced the bromine into the 7-position and led to a mixture of the epimers **2**. This is in agreement with the observation of Strakova e. a. [4] on a similar 6,6-dimethyl derivative and with a couple of 5- and 7-bromo-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazolones which were prepared as models. Only the 7-bromo derivative shows a chemical shift at as low a field as **2** ( $\delta = 5.1$  ppm) for the proton next to bromine [5].

Subsequent hydrolysis of **2** gave the mixture of diastereomers **3** which on manganese dioxide oxidation yielded the indazoloquinone **4**. Introduction of an



amino function into position 5 could not be performed in one step, but was achieved by bromination to compound **5** and subsequent treatment with aniline to give the anilinoquinone **6** as an example of 5-amino-substituted derivatives of the quinone **4**.

\* Received December 23, 1976

\*\* Prof. Dr. W. Sucrow, Lehrgebiet Organische Chemie, Gesamthochschule Paderborn, Pohlweg 55, D-4790 Paderborn

## Experimental

The IR-spectra were recorded on a Beckman IR 9 in KBr pellets, the NMR-spectra on a Varian HA 100 in  $\text{CDCl}_3$  with TMS as an internal standard, values in  $\delta = \text{ppm}$ . All substances, except the diastereomeric mixtures **2** and **3** were analyzed and gave satisfactory elemental analyses.

1,6-Dimethyl-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazolone (**1**): A solution of 25 g benzaldehyde methylhydrazone, 27 g 5-methyl-1,3-cyclohexanedione and 4 ml glacial acetic acid in 400 ml benzene was refluxed 3 h, while air was gently bubbled through the solution. Evaporation, chromatography with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  on 500 g silica gel and crystallization from ethanol gave 23 g (51%) white crystals, M.P. 157°. – IR: 1665  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR: 1.15 (d, 3H); 2.1–2.9 (m, 5H); 3.76 (s, 3H); 7.2–7.4 (m, 3H), 8.0–8.1 (m, 2H).

1,6-Dimethyl-3-phenyl-4,7-dihydro-1*H*-4,7-indazolidione (**4**): 2.0 g **1** and 1.7 g N-bromosuccinimide were gently warmed in 100 ml carbon tetrachloride under illumination. Evaporation of the filtrate and crystallization from ethanol gave 1.7 g (64%) yellow **2**, M.P. 134°. – IR: 1670  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR: 1.22 (d, 3H); 2.2–2.5 (m, 1H); 2.50–2.55 (m, 2H); 3.87 (s, 3H); 5.07 (d, 1H); 7.3–7.4 (m, 3H), 8.0–8.1 (m, 2H); some of the signals are doubled due to mixture of epimers. – A solution of 0.40 g **2** in 100 ml acetone/water 1:1 was refluxed 2 h. Chromatography with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /3% methanol on 150 g silica gel and crystallization from ethanol gave 0.16 g (50%) **3**, M.P. 179°. – IR: 3470, 1655  $\text{cm}^{-1}$ . – A solution of 0.15 g **3** in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was stirred with 3.0 g active manganese dioxide. Evaporation of the filtrate and crystallization from ethanol gave 0.12 g (81%) **4**, yellow needles, M.P. 208–209°. – IR: 1675, 1655  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR: 2.10 (d, 3H, J = 2 Hz); 4.24 (s, 3H); 6.56 (q, 1H, J = 2 Hz); 7.3–7.4 (m, 3H), 8.1–8.2 (m, 2H).

5-Bromo-1,6-dimethyl-3-phenyl-4,7-dihydro-1*H*-4,7-indazolidione (**5**):

To a solution of 0.10 g **4** in 5 ml  $\text{CCl}_4$  and 30 ml glacial acetic acid was added 0.08 g bromine in 10 ml acetic acid. After 4 days

in the dark, 2.0 g sodium acetate was added and the solution refluxed 15 min. The mixture was poured into 250 ml water and the yellow precipitate recrystallized from ethanol: 0.10 g (76%) **5**, M.P. 184–186°. – IR: 1670, 1660  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR: 1.30 (s, 3H); 4.25 (s, 3H); 7.39–7.46 (m, 3H), 8.1–8.2 (m, 2H).

1,6-Dimethyl-3-phenyl-5-phenylamino-4,7-dihydro-1*H*-4,7-indazolidione (**6**):

To a solution of 0.10 g **5** in 50 ml ethanol was added a few drops of aniline. After 2 h at 60° the solution was evaporated and the residue chromatographed with petroleum ether/1–5% ether on 25 g silica gel. Recrystallization from ethanol gave 35 mg (34%) dark red crystals, M.P. 153°. – IR: 3295, 1665, 1625  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR: 1.63 (s, 3H); 4.27 (s, 3H); 7.64 (NH); 6.9–7.3 (m, 5H); 7.4–7.5 (m, 3H), 8.15–8.25 (m, 2H).

## Acknowledgements

Financial assistance from the Gesamthochschule Paderborn and support from the Schering AG Berlin and the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

## Literature

- 1 M. Akiba, Y. Kosugi and T. Takada: Chem. Pharm. Bull. 24 (1976) 1731;  
T. Takada, Y. Kosugi and M. Akiba: Tetrahedron Lett. 1974, 3283.
- 2 G. Kumar, A. P. Bhaduri and M. L. Dhar: Indian J. Chem. 12 (1974) 129.
- 3 W. Sucrow, M. Slopianka and A. Neophytou: Chem. Ber. 105 (1972) 2143;  
W. Sucrow, C. Mentzel and M. Slopianka: ibid. 106 (1973) 450.
- 4 I. A. Strakova, E. Gudriniece, A. Strakov and D. Zicane: Nov. Issled. Obl. Khim. Khim. Tekhnol., Mater. Nauchno-Tekh. Konf. Professorsko-Prepod. Sostava Nauchn. Rab. Khim. Fak. RPI 1972 (Pub. 1973) 25 [C. A. 82 (1975) 4173].
- 5 W. Sucrow, A. Fehlauer and U. Sandmann: unpublished results.

## Flow-Through System of High Stability for the Measurement of Ion Activities in Clinical Chemistry\*

H. F. Osswald, R. E. Dohner, T. Meier, P. C. Meier and W. Simon\*\*

Department of Organic Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich

### Abstract

A flow-through arrangement for the potentiometric determination of ion activities using liquid membranes is presented. The system is designed for clinical application and gives a high long-term stability of the EMF measured (0.08 mV standard deviation over 24 hours) in blood serum samples. The reproducibility in the measurement of ion activities is compared to the one obtainable by other electrochemical techniques and to values observed in methods based on atomic spectroscopy.

The development of ion selective electrodes, especially of the liquid membrane type offers new possibilities for the measurement of clinically relevant ions such as  $\text{Ca}^{2+}$  [1],  $\text{Li}^+$  [1],  $\text{Na}^+$  [1,2],  $\text{K}^+$  [1],  $\text{NH}_4^+$  [1],  $\text{Cl}^-$  [3,4],  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  [5,6], and  $\text{H}^+$  [7,8]. Since the response time of these electrodes is closely related to the speed with which the solution layers in proximity

to the membrane surface are displaced [9,10], the use of flow-through measuring systems is indicated. To establish the limitations of the sensors mentioned, the flow-through system shown schematically in Fig. 1, was developed. A peristaltic pump (Perpex Modell A, H. J. Guldener, Zurich) downstream of the common electrode chamber, where mixing of the sample with the reference solution (1M KCl) occurs, is used to transfer the liquids (1 to 18 ml/h). The reference electrolyte is forced into the sample stream through a sintered magnesium oxide diaphragm using a head of 500 mm of 1M KCl solution; the equivalent flow is 0.02 ml electrolyte per hour. Several ion selective electrodes may be stacked, each adding a dead volume of approx. 0.01 ml (only one is shown in Fig. 1). The electric potential difference between the reference electrode and any ion selective electrode is measured by a differential method relative to a common electrode (Pt-wire, Fig. 1). Multiplexing of the unity gain buffers

\* Received December 23, 1976

\*\* Prof. Dr. W. Simon, Laboratorium für Organische Chemie der ETHZ, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(one each seated on top of every electrode except common) is performed using C-MOS FET switches (Fig. 2). Thus it becomes feasible to switch back and forth between different electrodes within a very short time without interfering with the equilibration processes taking place at the membrane surface. The length of a measuring cycle is limited by the speed of the digital voltmeter (e.g. 100 ms). The flow-through system, including unity gain buffers, C-MOS FET switches, and difference amplifier is temperature regulated to  $21 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .

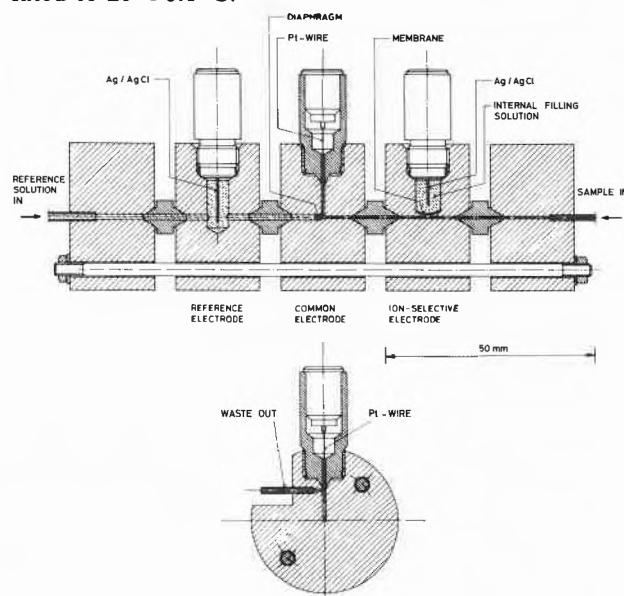


Fig. 1: Flow-Through Cell Arrangement with Transverse Cut Through Common Electrode (bottom)

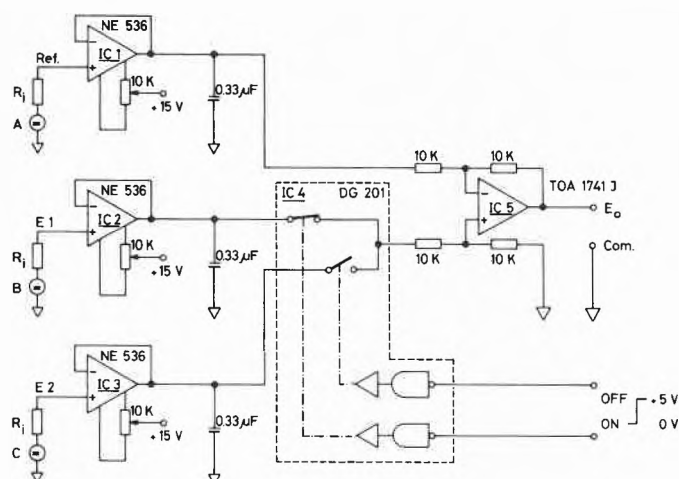


Fig. 2: Diagram of the electronic components used for multiplexing the ion electrodes.

*A, B, C*: EMF sources;  $R_i$ : input impedance; *E1, E2*: indicator electrodes; *Ref.*: reference electrode; *IC1, IC2, IC3*: unity gain buffers; *IC4*: C-MOS FET switch; *IC5*: differential amplifier;  $E_o$ : output.

Samples are introduced into a continuously flowing electrolyte by using a looptype injector (Cheminert

stream sampling valve model SSVA 8031, Laboratory Data Control, Division of Milton Roy Company, Riviera Beach, Florida). In order to reduce cross-contamination, air bubbles are introduced before and after every sample.

Replacing the sources *A* and *B* (Fig. 2) by resistors of  $270\text{ k}\Omega$  and  $56\text{ M}\Omega$  respectively, the stability of the electronic components was measured to be  $0.025\text{ mV}$  (standard deviation,  $N = 100$ ) over a period of 24 hours. Using a serum sample of constant  $\text{K}^+$ -activity (Technicon SMA Reference Serum 2) and a valinomy-cin-based PVC electrode in combination with the reference electrode indicated in Fig. 1, EMF reproducibilities (standard deviations) of  $0.03\text{ mV}$  ( $N = 50$ ) and  $0.08\text{ mV}$  ( $N = 150$ ) were obtained over periods of time of 8 and 24 hours respectively. For the short-term studies, the laboratory temperature was within  $0.5^\circ\text{C}$  and for the 24 hours run within  $2^\circ\text{C}$ . This behaviour is confirmed by the dynamic response to alternating samples *A* and *B* (*A*: Technicon SMA Reference Serum 2, Lot-No. B4E 298 ( $5.6\text{ mM K}^+$ ); *B*: Technicon Scale I (low), Lot-No. B4C 150 ( $2.8\text{ mM K}^+$ )) shown in Fig. 3. The signal (change in EMF due to sample change) is reproducible to within  $0.025\text{ mV}$  (standard deviation,  $N = 14$ ), corresponding to a coefficient of variation of  $0.11\%$ . Changing samples as fast as every 30 seconds does not degrade reproducibility. With a flow rate of  $18\text{ ml/h}$  this corresponds to a sample size of  $0.15\text{ ml}$ ; the minimum sample size is hardly affected if more than one ion is to be monitored per sample.

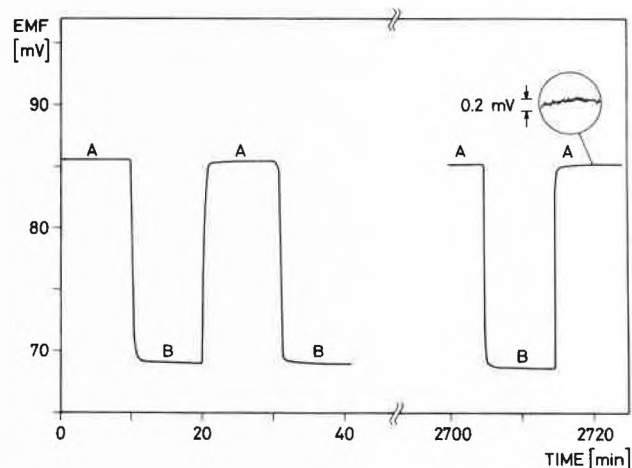


Fig. 3: Long-term response of a potassium selective electrode to alternating serum samples *A* and *B*. The insert shows an enlargement ( $\times 5$ ) of the trace in respect to the EMF scale, the time scale remaining unchanged (minutes 2715.9 to 2724.3).

*A*: Technicon SMA Reference Serum 2, Lot-No. B4E 298 ( $5.6\text{ mM K}^+$ )

*B*: Technicon Scale I (low), Lot-No. B4C 150 ( $2.8\text{ mM K}^+$ )

By injecting aqueous electrolytes in the concentration range  $1\text{ to }7\text{ mM K}^+$  ( $140\text{ mM NaCl}$ ,  $1.1\text{ mM CaCl}_2$ ) a

Table 1: Reproducibilities of Measurement

Ion	Reproducibility of flow-through system (95% confidence interval) <sup>1</sup>	Reproducibility of other electrochemical systems	Reproducibility of atomic spectroscopy techniques
Na <sup>+</sup>	1.3%	1.4% : at 165 mEq/l serum <sup>1</sup> [17] 1.6% : at 120 mEq/l serum <sup>1</sup> [17] 6% : in 20 ÷ 200 mEq/l range <sup>2</sup> [18]	4% : flame photometric <sup>5</sup> [20]
K <sup>+</sup>	1.4%	5.6% : at 8.5 mEq/l serum <sup>1</sup> [17] 10.6% : at 2 mEq/l serum <sup>1</sup> [17] 6% : in 0.2 ÷ 20 mEq/l range <sup>2</sup> [18]	5.6% : flame photometric <sup>5</sup> [20]
Ca <sup>2+</sup>	2.6%	8% : in 0.5 ÷ 10 mEq/l serum range <sup>2</sup> [19]	6.8% : short-term <sup>3</sup> , AAS [20] 10.8% : long-term <sup>4</sup> , AAS [21]
Cl <sup>-</sup>	1.3%	3.1% : in 80 ÷ 135 mEq/l serum range <sup>1</sup> [17]	4% : colorimetric <sup>5</sup> [20]

<sup>1</sup> Corresponds to  $100 \cdot 4 \sigma$ /mean activity, respectively 4 times coefficient of variation (c.o.v.). *Technicon* uses the term "precision".

<sup>2</sup> 4 times std. dev. of measured value on normal replicate samples (the "relative accuracy" is given as "1.5 mEq/l + 1% of reading" in the case of Na<sup>+</sup>, which translates to 2% of reading for median concentrations in all cases [Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>]); *Orion* uses the term "repeatability".

<sup>3</sup> 4 times average c.o.v. of duplicates.

<sup>4</sup> 4 times long-term laboratory fluctuation, exclusive of "within-sample" variation.

<sup>5</sup> *Technicon* Method N-20a; 4 times c.o.v.

slope of the EMF vs. logarithm of the K<sup>+</sup>-activity of 58.14 mV ± 0.2 mV (theoretical 58.37 mV, 21 °C) was obtained. The calculation of the activity factors was based on the extended Debye-Hückel model [11], with coefficients adjusted for maximum accuracy in the 10<sup>-6</sup> to 10<sup>-1</sup> M range.

If one assumes full physiological variability (4σ) of all interfering ions, the liquid-junction potential to be given by the Henderson expression [12], and the ion selective electrodes [1, 4] to behave according to the Nicolsky equation [13], an EMF reproducibility *s* can be converted to an equivalent coefficient of variation  $100 \cdot \Delta a/a$  of the inferred activity *a*. The value of *s* is taken to be ± 0.05 mV (standard deviation), so that the 95% confidence interval will approximately be ± 2σ ≈ 0.2 mV. These coefficients of variation are given in the table and are compared to equivalent values in the literature for other techniques based on ion selective electrodes as well as such based on atomic spectroscopy. Provided that no further systematic errors are introduced (e.g. interference by lipophilic ions [7, 14], particular changes in liquid junction potentials [15], problems of calibration), the reproducibilities given in column two can be interpreted as accuracies. This compares very favorably with those given in columns three and four. Because of the astonishing stability of electrodes of the type discussed (see Fig. 3), which in many applications might obviate the need for recalibration even over days, and since they can be used in contact with whole blood [16], continuous monitoring of ion-activity levels during surgery and in intensive care situations seems to be a realistic endeavour.

## Experimental

The flow-through electrode modules are machined from polymethylmethacrylate blocks and are interconnected by means of PTFE-cones. In order to regulate the temperature and to elimi-

nate electrostatic field interferences, the whole flow-through arrangement was mounted inside an earthed aluminium block kept at 21.0 °C ± 0.1 °C. The ionsensitive membrane for potassium contained the neutral carrier valinomycin (1.3% by weight), the membrane solvent di-(2-ethyl-hexyl)-sebacate (69.1% by weight) and the matrix PVC (29.6% by weight). 5 mg of this mixture was dissolved in approximately 0.075 ml tetrahydrofuran (THF). The membrane solution was cast *in situ* via the hole for the internal reference electrolyte, the lower end of this passage having beforehand been stoppered by means of a steel wire in the sample channel. The solvent (THF) was evaporated at room temperature. This process was accelerated by applying a slight stream of dry nitrogen, no THF being detectable after three minutes. The ensuing membrane had an active area of about 2 mm<sup>2</sup>; 0.01 M KCl was used as internal filling solution. The analogue signal of the difference amplifier (Fig. 2) was simultaneously measured with a digital voltmeter (Solartron LM 1604 DC, Solartron Electronic Group Ltd., Farnborough, Hampshire, England; operating sensitivity ± 0.01 mV), the BCD-output of which was printed (Print Swiss DT 21 MK II, Wenger Datentechnik, Basel), and recorded (W + W Recorder 1100, W + W Electronic AG, Basel-Münchenstein).

## Acknowledgement

This work was partly supported by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

## References

- 1 D. Ammann, R. Bissig, Z. Cimerman, U. Fiedler, M. Guggi, W. E. Morf, M. Oehme, H. Osswald, E. Pretsch and W. Simon: in M. Kessler, L. C. Clarc, Jr., D. W. Lübbers, I. A. Silver and W. Simon (Eds.): Ion and Enzyme Electrodes in Biology and Medicine, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, Wien (1976) 22.
- 2 M. Guggi, M. Oehme, E. Pretsch and W. Simon: *Helv. Chim. Acta* 58 (1976) 2417.
- 3 W. M. Wise: U.S. Patent No. 3801486, April 2 (1974).
- 4 K. Hartmann, M. Oehme, D. Ammann and W. Simon: in preparation.
- 5 W. M. Wise: U.S. Patent No. 3723281, March 27 (1973).
- 6 H. B. Herman and G. A. Rechnitz: *Anal. Chim. Acta* 76 (1975) 155.
- 7 O. H. LeBlanc, Jr., J. F. Brown, Jr., J. F. Klebe, L. W. Niedrach, G. M. J. Slusarczuk and W. H. Stoddard, Jr.: *Journal of Appl. Phys.* 40 (1976) 644.

- 8 R.L. Coon, N.C.J. Lai and J.P. Kampine: *Journal of Appl. Phys.* 40 (1976) 625.
- 9 E. Lindner, K. Tóth and E. Pungor: *Anal. Chem.* 48 (1976) 1071.
- 10 W.E. Morf, E. Lindner and W. Simon: *Anal. Chem.* 47 (1975) 1596.
- 11 M.S. Mohan and R.G. Bates: *Clin. Chem.* 21 (1975) 864.
- 12 P. Henderson: *Zeitschrift für Physikal. Chemie* 63 (1908) 325.
- 13 G. Eisenmann: in G. Eisenman (Ed.): *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, Marcel Dekker, New York (1967) 133.
- 14 R.A. Llenado: *Anal. Chem.* 47 (1975) 2243.
- 15 H. Pallmann: *Kolloidchemische Beihefte* 30 (1930) 341.
- 16 H.R. Wuhrmann: *Biomedizinische Technik* 21 (1976) 191.
- 17 Technicon Stat/Ion System, Volume II, Methods, Technical Publication No. UA4-0301B00, September (1974).
- 18 Orion Biomedical Instruction Manual, space-stat 30, sodium/potassium analyzer, Cambridge, Massachusetts (1976).
- 19 Orion Biomedical Model SS-20 Ionized Calcium Analyzer, Cambridge, Massachusetts (1975).
- 20 G.Z. Williams, D.S. Young, M.R. Stein and E. Cotlove: *Clin. Chem.* 16 (1970) 1016.
- 21 E.K. Harris, P. Kanofsky, G. Shakarji and E. Cotlove: *Clin. Chem.* 16 (1970) 1022.

## Vortragsreferate

### Schweizerische Chemische Gesellschaft

#### Herbstversammlung in Genf vom 8. und 9. Oktober 1976

Die Herbstversammlung der SCG fand am 8./9. Oktober 1976 im Rahmen der 156. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Genf statt. Im geschäftlichen Teil, welcher vom Präsidenten, Prof. P. Schindler, geleitet wurde, wurde eine Statutenänderung beschlossen, wonach die Gesellschaft in Zukunft nur noch eine Mitgliederkategorie umfasst. Alle Mitglieder sind berechtigt, ein Exemplar des laufenden Jahrgangs der *Helvetica Chimica Acta* zu einem Vorzugspreis zu beziehen. Als weiterer Beisitzer wurde Prof. Dr. A. Eschenmoser (ETHZ) in den Vorstand gewählt. Die Frühjahrsversammlung wird am 29. April 1977 in Zürich stattfinden, mit dem Thema «Katalyse».

Im wissenschaftlichen Teil wurden in 4 Sektionen (Anorganische Chemie, Physikalische Chemie, Organische Chemie I + II) total 73 Kurzvorträge gehalten. Zusätzlich referierten 5 Preisträger der Gesellschaft der Jahre 1975 und 1976 (H.B. Bürgi, J.T. Clerc, P. Vogel, R. Meyer und P. Müller).

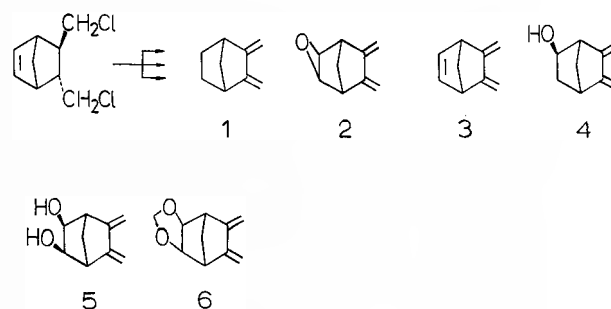
Von 24 der gehaltenen Vorträge liegen Autoreferate vor, die wir im folgenden veröffentlichen:

P. Vogel (Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne, 2, rue de la Barre, 1005 Lausanne)

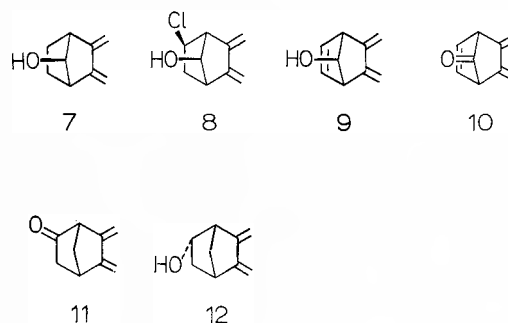
#### Les Diméthylidène-2,3 Norbornanes et Tetraméthylidène-2,3,5,6 Norbornanes

##### Synthèses

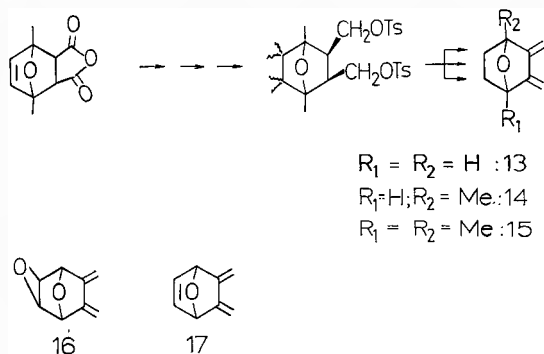
Les dérivés du diméthylidène-2,3 norbornane sont préparés facilement à partir des trans-bis(chlorométhyl)-2,3 norbornanes correspondants par double élimination de HCl. Cette réaction peut être effectuée par chauffage du dérivé dichloré dans KOH/EtOH ou mieux, par chauffage dans le DMF ou le DMSO contenant un excès de CsF [1, 2].



Le dioxolanne 6 est préparé par condensation du diol 5 sur le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans un système à deux phases ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}/\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ) [2]. L'époxy-diène 2 est un bon produit de départ pour la préparation des dérivés fonctionnalisés en  $\text{C}_7$ . Par exemple, la réduction de 2 par  $\text{AlH}_3/\text{THF}$  fournit l'alcool 7 [3]; l'addition de  $\text{AlCl}_3$  suivie d'un traitement à l'eau permet d'isoler le chloroalcool 8. Ce composé permet de préparer les diènes 9 et 10 très facilement [3]. L'alcool 4 fournit la cétone 11 par oxydation ( $\text{CrO}_3/\text{pyridine}$ ). La réduction de 11 par  $\text{LiAl}(\text{OMe})_3\text{H}$  fournit un mélange 98/2 d'alcools 12/4 [4].



Les diméthylidène-2,3 oxa-7 norbornanes sont obtenus par double élimination d'acide tosylique des bis-tosylates correspondants [5].

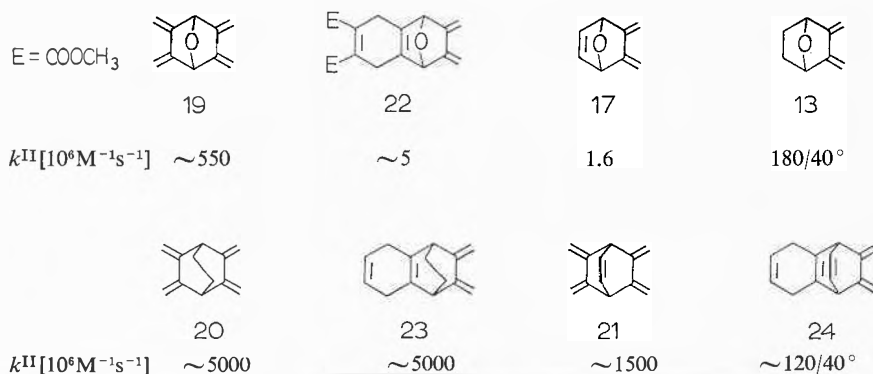
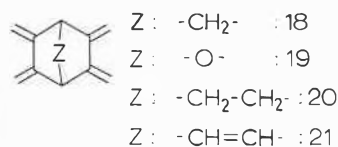


Le tétraméthylidène-2,3,5,6 norbornane (**18**) [6], le tétraméthylidène-2,3,5,6 oxa-7 norbornane (**19**) [7], le tétraméthylidène-2,3,5,6 bicyclo[2.2.2]octane (**20**) et le tétraméthylidène-2,3,5,6 bicyclo[2.2.2]octène-7 (**21**) [8] sont préparés par élimination d'acide tosylique (t-butOK/DMSO/20°) des tétratosylates correspondants obtenus à partir des dérivés tétra(alcoyloxycarbonyl)-2,3,5,6 correspondants par réduction au  $LiAlH_4$  suivie d'une quadruple tosylation.

#### Réactivité avec les diénophiles forts

Les propriétés spectroscopiques et chimiques du groupement s-cis-butadiène des diméthylidène-2,3 norbornanes peuvent être perturbées par modification du squelette bicyclique [9]. Par exemple, le remplacement du pont  $H_2C(7)$  par un pont oxa-7 et/ou l'introduction d'une double liaison endocyclique ou d'un cycle oxirane-exo en  $C_{5,6}$  conduisent à des ralentissements des additions de Diels-Alder avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle (ADM) et le tétracyanoéthylène (TCE). Les substituants hydroxyles dans **4** et **5**, de même que les substituants méthyles dans **14** et **15** ont des effets insignifiants sur la réactivité des diènes [1]. Le diène **11** (avec un groupe carbonyle en  $C_5$ ) et le diène **12** (avec un groupe dioxolanne-exo en  $C_{5,6}$ ) réagissent plus lentement que le diène parent **1**, mais plus rapidement que l'époxy-diène **2** avec l'ADM et le TCE. Les variations de réactivité observées pour les diènes **1-6**, **11**, **13-17** sont très importantes si on les compare avec la différence de réactivité de l'ADM avec le butadiène et l'isoprène [10].

Le tétraène **19** réagit env. trois fois plus rapidement (à 40°) que le diène **13** avec l'ADM. Le monoadduit **22** se forme et peut être isolé dans un excellent rendement [11]. **22** réagit à son tour avec l'ADM avec une vitesse comparable à celle de la cycloaddition du triène **17** avec l'ADM. Une différence de réactivité d'env. 110 (à 40°) est observée entre l'addition du premier équivalent d'ADM et le deuxième. Cette particularité rend le tétraène **19** très intéressant, non seulement du point de vue théorique, mais également du point de vue synthétique. En effet, on peut envisager la préparation de dérivés de l'oxanorbornadiène bis-annelés non symétriquement (synthèse de tétracyclines) en effectuant deux cycloadditions successives avec des diénophiles différents. Le

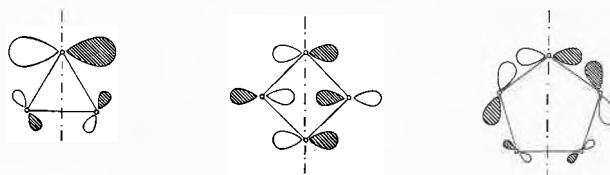


tétraène **20** se distingue nettement du tétraène **19** dans sa réactivité avec l'ADM; l'addition de la deuxième molécule d'ADM est aussi rapide que l'addition de la première. Le pentaène **21** est un peu moins réactif que **20**. Le premier équivalent d'ADM est additionné env. 12 fois (à 40°) plus rapidement que le second [8].

Les différences de réactivité observées peuvent être expliquées sur la base de: (a) variations de la géométrie du groupement butadiène dues aux tensions cycliques et aux interactions gauches; (b) variations des interactions gauches entre cycloaddents; (c) variations des interactions électrostatiques entre les cycloaddents et le solvant; (d) variations des propriétés électroniques des chromophores s-cis-butadiène (énergie et forme des orbitales frontières) dues à des interactions homoconjugatives et hyperconjugatives entre chromophores non-conjugués [9]. Les facteurs purement électroniques semblent être dominants dans la série des diméthylidène et tétraméthylidène norbornanes. Cette hypothèse est confirmée par l'observation de corrélations entre paramètres spectroscopiques (énergie des transitions  $V \leftarrow N$ , déplacements chimiques  $^{13}C$  des carbones oléfiniques) et la réactivité des diènes. Dans le cas des dérivés bicyclo[2.2.2]octanes qui sont beaucoup plus flexibles que les norbornanes [12], les facteurs de géométrie entrent en compétition avec les facteurs électroniques [8].

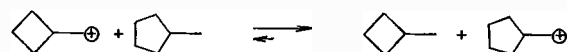
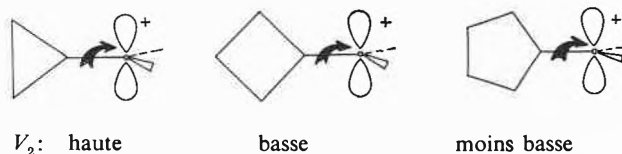
#### Hyperconjugaison dans les systèmes norbornanes

Un modèle basé sur les orbitales moléculaires (MO) [9] peut être proposé pour rationaliser les effets électroniques qui modifient les propriétés chimiques et spectroscopiques des diméthylidène-2,3 et tétraméthylidène-2,3,5,6 norbornanes. Les interactions hyperconjugatives sont importantes dans ces systèmes à cause de la forme des orbitales hautes occupées localisées sur le cyclopentane plié  $C_{1,7,4,5,6}$  du norbornane.



La forme des orbitales moléculaires occupées d'un cycloalcane dépend du nombre de plans nodaux qui coupent les liaisons C-C. La densité électronique sur les centres voisins d'un plan nodal est «repoussée» vers les centres éloignés de ce plan ou dans des orbitales p (perpendiculaires au plan nodal) des centres situés dans ce plan nodal. Cette propriété fondamentale est illustrée par les orbitales occupées antisymétriques du cyclopropane et du cyclobutane (cf. modèle de Walsh). Comme le cyclopropane, le cyclopentane (plan ou plié) possède des orbitales occupées antisymétriques (par rapport au plan bissecteur) dans lesquelles la densité électronique (coefficients atomiques) se répartit de façon inégale entre centres voisins et éloignés du plan

nodal. Sous cet angle, le groupe cyclopentane ressemble plus au cyclopropane qu'au cyclobutane! Cette hypothèse, étayée par des calculs MO ab initio (STO-3G), est probablement suffisante pour expliquer la stabilité relativement grande du cation norbornyle-2 secondaire [13] sans invoquer la formation d'un ion ponté, non-classique [14]. Des calculs préliminaires (CNDO/2, EHT et MINDO/3) sont en accord avec cette hypothèse. En particulier, nous trouvons une barrière de rotation  $V_2$  autour de la liaison  $C_{1,1'}$  (différence d'énergie entre la forme éclipsée et la forme bissectée) plus grande dans le cas du cation cyclopentyl-carbinyle que dans le cas du cation cyclobutyl-carbinyle. D'autre part, des calculs MO préliminaires indiquent que l'équilibre de la réaction isodesmique suivante est déplacé en faveur du cation cyclopentyl-carbinyle:



$\Delta E(\text{EHT})$ : - 6.5 Kcal/mol

$\Delta E(\text{CNDO}/2)$ : - 11.8 Kcal/mol

#### Remerciements

Nous exprimons notre vive gratitude au Prof. H. Dahn et au Fonds National Suisse de la Recherche (FN 2.0440.73 et FN 2.446-0.75) pour leur soutien financier. Les résultats reportés ici ont été possibles grâce à Mme M. Sonney-Hardy et MM. A. Florey, D. Quarroz, A. Chollet, J.-M. Sonney, J.-P. Hagenbuch et P.-A. Carrupt. L'auteur tient à remercier ses collaborateurs pour leur engagement dans leur travail.

#### Références

- 1 A. Chollet, C. Mahaim, C. Foetisch, M. Hardy et P. Vogel: *Helv. chim. Acta*, en voie de parution.
- 2 J.-P. Hagenbuch et P. Vogel: en préparation.
- 3 A. Chollet et P. Vogel: en préparation.
- 4 J.-M. Sonney: thèse de doctorat, Lausanne.
- 5 V. Gergely, Z. Akhavin et P. Vogel: *Helv. chim. Acta* 58 (1975) 871.
- 6 A. Florey et P. Vogel: *ibid.* 58 (1975) 1488.
- 7 P. Vogel et A. Florey: *ibid.* 57 (1974) 200.
- 8 A. Chollet, M. Wismer et P. Vogel: *Tetrahedron Lett.*, 4271 (1976).
- 9 M. Hardy, P.-A. Carrupt et P. Vogel: *Helv. chim. Acta*, 59 (1976) 1685.
- 10 T. Kojima et T. Inukai: *J. Org. Chemistry* 35 (1970) 1342.
- 11 A. Florey: thèse de doctorat, Lausanne.
- 12 A. Yokozeki, K. Kuchitsu et Y. Morino: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 (1970) 2017; C. Altona et M. Sundaralingam: *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1995.
- 13 F. Kaplan, P. Cross et R. Prinstein: *ibid.* 92 (1970) 1445; J. J. Solomon et F. H. Field: *ibid.* 98 (1976) 1567.
- 14 G. A. Olah: *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 41; H. C. Brown: *Tetrahedron* 32 (1976) 179; G. M. Kramer: *Adv. in Phys. Org. Chemistry* 11 (1975) 177; F. K. Fong: *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 7638.

R. Meyer (Laboratorium für Physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich)

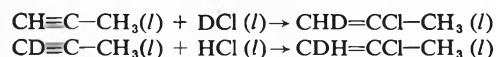
#### Struktur und interne Bewegung von Molekülen

Die bei einem Molekül immer vorhandene interne Bewegung beeinflusst seine strukturbezogenen Eigenschaften. Es liegt daher

nahe, Struktur und interne Bewegung gemeinsam zu diskutieren. Unter der Struktur eines freien Moleküls verstehen wir im allgemeinen die « $r_e$ -Struktur», d.h. eine starre Konfiguration der Atomkerne mit minimaler Born-Oppenheimer-Energie. Sie wird im Falle eines N-atomigen Moleküls durch die Werte von  $3N-6$  Strukturparametern wie Kernabstände, Valenzwinkel etc. vollständig beschrieben. Als «interne Bewegung» bezeichnen wir zeitabhängige Veränderungen der gegenseitigen Kernpositionen, also die Molekülschwingungen und allfällige Deformationen grosser Amplitude wie z. B. interne Rotation oder Inversion. Die interne Bewegung wird klassisch durch zeitabhängige Variationen  $S(t)$  der Strukturparameter beschrieben. In der Quantenmechanik wird ein Zustand der internen Bewegung durch eine Wellenfunktion  $\psi(S, t)$  charakterisiert. Als allgemeines Modell liegt beiden Darstellungen ein Massenpunktsystem zugrunde, das die Atomkerne darstellt [1]. Die Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen wird durch ein Potential approximiert, das nur von den gegenseitigen Kernlagen abhängt.

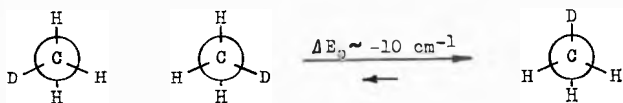
Auf einen physikalisch realisierbaren Zustand kann die klassische Vorstellung, wonach ein Molekül in seiner  $r_e$ -Struktur vorliegt, nicht ohne Vorbehalte angewendet werden, weil ein quantenmechanischer Zustand, in welchem das Molekül in seiner Gleichgewichtskonfiguration verharren würde, nicht existiert. Vielmehr unterliegen die Atomkerne, analog wie die Elektronen, immer einer Wahrscheinlichkeitsverteilung. Diese ist bei genügend tiefer Temperatur angenähert eine Normalverteilung  $|\psi_0|^2$ , entsprechend dem Schwingungsgrundzustand. Die  $r_e$ -Struktur erscheint als Zentrum dieser Verteilung, während die unvermeidlichen Nullpunktschwingungen zu Dispersionen in den Kernpositionen führen. Die entsprechenden Standardabweichungen liegen z. B. für einen Kohlenstoffkern im Glyoxal-Molekül in der Grössenordnung von 0.05 Å in allen drei Raumrichtungen. Für den Wasserstoffkern in einer C-H-Gruppe beträgt die Standardabweichung in der Bindungsrichtung etwa 0.08 Å und senkrecht zur Bindung etwa 0.15 Å. Kompliziertere Verteilungen und grössere Dispersionen treten auf, wenn Konformationsänderungen oder andere interne Bewegungen grosser Amplitude bei kleinem Energieaufwand möglich sind. Diese Effekte der internen Bewegung treten bei Beugungsexperimenten und bei spektroskopischen Messungen in Erscheinung. Für realisierbare Zustände stellt die Verteilungsdichte der Kerne eine Strukturinformation dar, die z. B. auch für die Diskussion von Wirkungsradien und anderen Moleküleigenschaften von Bedeutung ist. Struktur und interne Bewegung stehen auch in bezug auf ihre Analyse aus experimentellen Daten in enger Beziehung. Dies soll anhand der folgenden Beispiele aus der Spektroskopie gezeigt werden.

Aus Schwingungsspektren von Molekülen erhält man durch die Normalkoordinatenanalyse die Hauptinformation über die interne Bewegung in der Approximation der Normalschwingungen. Die dabei berechneten Normalfrequenzen  $\nu_k$  sind nun aber nicht nur vom Kraftfeld abhängig, sondern auch von der  $r_e$ -Struktur, welche der Rechnung zugrundegelegt wird. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der Strukturanalyse aus Schwingungsspektren. Die Grösse der Approximationsfehler erlaubt zwar keine genaue Bestimmung der Strukturparameter, lässt aber in vielen Fällen einen Entscheid zwischen Struktur-Alternativen zu. So wurden z. B. die Produkte der Reaktionen



durch Vergleich von gemessenen und berechneten Schwingungsspektren als Produkte einer *trans*-Addition identifiziert [2]. Analog wurde aus dem Schwingungsspektrum von  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{D}$  die Methylkonformation bestimmt [3]. Ebenfalls durch Analyse der Schwingungsspektren wurde die erste experimentelle Evidenz für die gestaffelte Konformation des Methanols gefunden [4]. Ein interessantes Ergebnis der Schwingungsanalyse des Methanols und seiner deuterierten Spezies betrifft die Nullpunktsenergien,  $E_0 = (\frac{1}{2}) \sum_k \nu_k$ , der Rotameren mit partiell deuterierter

Methylgruppe. Beim  $C_s$ -symmetrischen Rotameren von  $CH_2DOH$  wurde eine um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 29\text{ cal/mol}$ ) kleinere Nullpunktenergie erhalten als bei den beiden enantiomorphen  $C_1$ -Rotameren. Nach Boltzmann war also zu erwarten, dass sich bei Temperaturerniedrigung eine Verschiebung des Gleichgewichtes



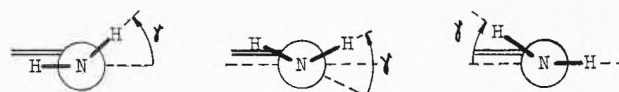
zugunsten des  $C_s$ -Rotameren einstellt. Für  $CHD_2OH$  ergab sich eine um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  tiefere Nullpunktenergie für die asymmetrischen  $C_1$ -Rotameren, so dass hier bei Temperaturerniedrigung die umgekehrte Reaktion,  $C_s \rightarrow C_1$ , zu erwarten war [4]. Diese Voraussagen konnten durch Messung der Matrix-Infrarotspektren bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 10 bis 30 K bestätigt werden [5]. Ein Energieunterschied zwischen  $C_s$ - und  $C_1$ -Rotameren wäre für die jeweiligen  $r_e$ -Strukturen nicht denkbar, weil die entsprechenden Energien  $E_e$  in der Born-Oppenheimer-Approximation von den Kernmassen unabhängig und daher gleich sein müssten. Erst bei Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Kerne, welche von den Massen abhängt, wird ein Energieunterschied  $\Delta E_0 \neq 0$  möglich. Bei der beobachteten temperaturabhängigen Verschiebung des Rotameren-Gleichgewichtes [5] handelt es sich demnach um einen reinen Quanteneffekt der internen Bewegung.

Aus Rotationspektren lassen sich Strukturdaten ableiten, die zu den genauesten experimentell zugänglichen Approximationen an die  $r_e$ -Struktur gehören. Schwingungseffekte, die auch hier auftreten, werden dabei durch geeignete Auswertung der Spektren von isotop substituierten Spezies weitgehend eliminiert [6]. Dagegen werden interne Bewegungen mit grosser Amplitude und tiefen Übergangsfrequenzen oft so stark mit der Rotation gekoppelt, dass die Spektren nur durch eine kombinierte Analyse von Rotation und interner Bewegung interpretiert werden können. Man verwendet dazu Molekülmodelle mit Freiheitsgraden für die Deformationen grosser Amplitude, aber ohne Freiheitsgrade für die «kleinen» Schwingungen. Die Notwendigkeit solcher Einschränkungen ergibt sich u.a. aus der beschränkten Computerkapazität. Für interne Bewegungen hoher Symmetrie wie etwa die interne Rotation einer oder von zwei Methylgruppen lassen sich Energieniveaus und Wellenfunktionen bis zu Quantenzahlen  $J = 20$  bzw.  $J = 10$  des Totaldrehimpulses berechnen [7]. In vielen Experimenten findet man für einen intern angeregten Zustand ( $\nu$ ) ein Rotationspektrum, das weitgehend demjenigen eines starren Rotators entspricht und somit durch Rotationskonstanten  $A_\nu$ ,  $B_\nu$ ,  $C_\nu$  charakterisiert werden kann. Hier genügt es, Energieniveaus und Wellenfunktionen für  $J = 0$  und  $J = 1$  zu berechnen, um daraus entsprechende Rotationskonstanten des Modells zum Vergleich mit dem Experiment zu erhalten [8]. Ein Beispiel dazu liefern die Daten des Ameisensäureanhydrids für die Zustände  $\nu = 0, 1, \dots, 5$  einer Torsionsbewegung mit  $\nu \rightarrow \nu + 1$  Übergangsfrequenzen um  $85\text{ cm}^{-1}$  [9]. Als interne Bewegung wurden die beiden Torsionen bzw. eine Kombination



derselben in Betracht gezogen. Die Rechnung aufgrund eines Modells mit einem internen Freiheitsgrad [8] ergab für die Annahme (a) einen annähernd linearen Abfall der  $A_\nu$ -Werte für steigendes  $\nu$  und einen Anstieg für  $B_\nu$  und  $C_\nu$ , in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Für die Annahme (b) wurde ein Anstieg für  $A_\nu$  und ein Abfall für  $B_\nu$  und für  $C_\nu$  gefunden, was nach Vorzeichen und auch nach Betrag in völligem Widerspruch zum beobachteten Verlauf stand. Damit war eine Alternative für die interne Bewegung aufgrund von Rotationspektren zugunsten des Falles (a) entschieden [10].

Im allgemeinen ist eine interne Rotation oder eine andere interne Bewegung grosser Amplitude begleitet von synchronen Variationen von Valenzwinkeln, Kernabständen oder anderen Strukturparametern [8]. Eine solche allgemeine interne Bewegung in einem Freiheitsgrad wird dargestellt, indem jede interne Koordinate als Funktion  $S = S(x)$  einer Bewegungsvariablen  $x$  definiert wird. Die potentielle Energie erscheint dann als Funktion  $V = V(x)$ . Für solche beliebige interne Bewegungen eines beliebigen nichtlinearen Moleküls können Energierterme und Wellenfunktionen für  $J = 0$  und  $J = 1$  numerisch berechnet werden. (Das früher dazu verwendete Verfahren [8] ist in seinem Anwendungsbereich erweitert und durch eine neue numerische Methode modifiziert worden [10]). Eine solche Untersuchung wird z.Z. auf das Vinylamin angewendet. Die Frage, ob der Stickstoff in diesem einfachsten Enamin planar oder pyramidal sei, ist für die Organische Chemie von Interesse. Die Analyse des Rotationspektrums im Rahmen eines starren Modells deutet auf eine pyramidale Konfiguration hin [11]. Beobachtet wurden auch zwei angeregte Zustände einer internen Bewegung, deren Hauptanteil der  $-NH_2$ -Inversion entsprechen dürfte. Für die zugehörigen Energieabstände liegen die experimentellen Schätzungen  $E_1 - E_0 = 65 \pm 25\text{ cm}^{-1}$  und  $E_2 - E_0 > 200\text{ cm}^{-1}$  vor [11]. Die Möglichkeit einer planaren  $r_e$ -Struktur wurde zunächst aufgrund dieser beiden Schätzungen mit Hilfe von Modellrechnungen für drei Varianten der internen Bewegung in einem Freiheitsgrad untersucht.



Dabei wurden die beiden CNH-Valenzwinkel als Funktionen der freien Inversionsvariablen  $\gamma$  angenommen, so dass sie von  $120^\circ$  in der planaren Konfiguration ( $\gamma = 0^\circ$ ) in die Tetraederwinkel bei  $\gamma = 60^\circ$  übergingen. Die drei Varianten unterscheiden sich somit nur in der  $\gamma$ -Abhängigkeit der  $-NH_2$ -Torsion. Mit dem Ansatz  $V(\gamma) = -a\gamma^2 + b\gamma^4$  für die potentielle Energie wurden für verschiedene Werte der Parameter  $a$  und  $b$  die Energieniveaus  $E_0$ ,  $E_1$  und  $E_2$  berechnet. Durch Vergleich der Abstände  $E_1 - E_0$  und  $E_2 - E_0$  mit dem Experiment wurde der zulässige Bereich der  $a$ -,  $b$ -Wertepaare bestimmt. Daraus ergab sich für den Gleichgewichtswinkel  $\gamma_e = \sqrt{a/2b}$  eine untere Schranke von mindestens  $22^\circ$ . Somit kann im Rahmen der getroffenen Annahmen eine planare  $r_e$ -Struktur aufgrund des Spektrums der internen Bewegung ausgeschlossen werden, obschon die verwendeten experimentellen Daten sehr ungenau sind. Die gegenwärtig vorhandenen Daten erlauben keine wesentlich genauere Analyse der internen Bewegung und der potentiellen Energie, auch wenn die beobachteten Rotationskonstanten für den ersten angeregten Zustand [11] einbezogen werden.

Eine Spezifizierung des Modells ist jedoch mit Hilfe von Voraussagen der Quantenchemie möglich. Der Vergleich mit dem Experiment dient in diesem Falle zur Beurteilung der betreffenden quantenchemischen Resultate. Eine solche Rechnung mit der PRDDO-Approximation [12] ergab für die  $-NH_2$ -Inversion in Vinylamin ein Doppelminimum-Potential mit  $\gamma_e$ -Werten von  $\pm 46^\circ$ , einer Barriere von ca.  $2\text{ kcal/mol}$  und mit einem planaren Übergangszustand. Nach Optimierung des Torsionswinkels wurde auf eine intermediäre Bewegung zwischen den Varianten (1) und (2) geschlossen. Weitere Optimierungen bestätigen die bereits gemachten Annahmen über die CNH-Valenzwinkel und ergaben eine geringe Verlängerung der C-N- und N-H-Kernabstände beim Übergang von der planaren Konfiguration in die pyramidale Gleichgewichtslage [13]. Der Vergleich des berechneten Energieabstandes  $E_1 - E_0$  mit dem Experiment zeigte, dass die quantenchemischen Werte für die Inversionsbarriere und/oder für den Gleichgewichtswinkel  $|\gamma_e|$  etwas zu hoch waren. Mit einer korrigierten Barriere von  $1.3\text{ kcal/mol}$  wurden nun auch die Rotationskonstanten berechnet, deren Veränderungen vom

Grundzustand zum ersten angeregten Zustand von der Art der betroffenen internen Bewegung abhängen. Die Übereinstimmung dieser Veränderungen mit den beobachteten Werten stellte sich als relativ gut heraus, sofern auch die vorausgesagte Variation der C–N- und N–H-Bindungslängen berücksichtigt wurde. Die PRDDO-Resultate waren demnach mit den Beobachtungen weitgehend vereinbar.

Das Potential, welches als Funktion sowohl des Inversionswinkels  $\gamma$  als auch des Torsionswinkels  $\tau$  quantenchemisch berechnet wurde [13], schliesst die Möglichkeit einer komplizierten Wechselwirkung zwischen den beiden Bewegungen nicht aus. Es muss daher als fraglich erscheinen, ob die Anwendung eines Modells mit nur einem Freiheitsgrad überhaupt adäquat sei. Um diese Frage zu diskutieren, wurden die Energierme  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$  und die zugehörigen Wellenfunktionen  $\psi(\tau, \gamma)$  für ein Modell mit zwei Freiheitsgraden berechnet [10]. Aus den erhaltenen Wellenfunktionen geht hervor, dass ausser  $E_1$  auch  $E_2$  approximativ als angeregter Zustand der Inversion bezeichnet werden kann und dass erst  $E_3$  den ersten torsionsangeregten Zustand darstellt. Die berechneten Energiedifferenzen waren gegenüber dem Modell mit einem Freiheitsgrad um ca. 15% kleiner. Dieser Unterschied ist geringer als die experimentelle Unsicherheit und lässt daher vorderhand noch keinen Widerspruch des ersten Modells mit den beobachteten Daten erkennen. Eine eingehendere Gegenüberstellung der quantenchemischen Voraussagen mit den Beobachtungen erfordert einerseits zusätzliche und genauere Messungen, andererseits aber auch eine kritische Beurteilung der modellmässigen Beschreibung. Dabei dürfte sich der Vergleich der beiden Modelle mit einem bzw. zwei Freiheitsgraden als nützlich erweisen.

Autorreferat

#### Literatur

- 1 R. Meyer and Hs. H. Günthard: J. Chem. Phys. 49 (1968) 1510.
- 2 H. Hunziker, R. Meyer und Hs. H. Günthard: Helv. Chim. Acta 49 (1966) 497.
- 3 R. Meyer and Hs. H. Günthard: J. Chem. Phys. 50 (1969) 353.
- 4 A. Serrallach, R. Meyer and Hs. H. Günthard: J. Mol. Spectrosc. 52 (1974) 94.
- 5 A. Serrallach and R. Meyer: J. Mol. Spectrosc. 60 (1976) 246.
- 6 J. Kraitchman: Am. J. Phys. 21 (1953) 17.
- 7 W. Bossert: Diss. ETH Zürich (1976).
- 8 R. Meyer and E. B. Wilson: J. Chem. Phys. 53 (1970) 3969.
- 9 S. Vaccani: Diss. Nr. 5700, ETH Zürich (1976).
- 10 R. Meyer (unveröffentlichte Arbeit).
- 11 F. J. Lovas, F. O. Clark and E. Tiemann: J. Chem. Phys. 62 (1975) 1925.
- 12 T. A. Halgren and W. N. Lipscomb: J. Chem. Phys. 58 (1973) 1569.
- 13 K. Müller (unveröffentlichte Arbeit).

H. Häflicher und Th. A. Kaden (Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel)

#### Cu(II)-Komplexe eines komplexonähnlichen Makrozyklus

Die vollständige Alkylierung von 5,12-Dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan mit Bromessigsäure liefert den komplexonähnlichen Ligand 5,12-Dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan-1,4,8,11-tetraessigsäure (Cyclamta). Als Beispiel für die Metallkomplexe, die mit diesem Chelatbildner möglich sind, sollen diejenigen von  $\text{Cu}^{2+}$  diskutiert werden.

Mischt man unterhalb pH 5 Cyclamta mit  $\text{Cu}^{2+}$  im Verhältnis 1 : 1, so bildet sich nach kurzer Zeit ein hellblauer Niederschlag der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{Cyclamta})\text{H}_2$ . Im IR-Spektrum dieser Verbindung beobachtet man die für die Ammoniumgruppe typischen Interkombinationsbanden bei ca.  $2500\text{ cm}^{-1}$  und zwei Banden bei  $1705$  und  $1610\text{ cm}^{-1}$ , die man der Carboxylgruppe zuordnen kann. Die Tatsache, dass mindestens eine Aminogruppe in diesem Komplex protoniert sein muss und dass die Carboxylgruppen nicht äquivalent sind, deutet darauf hin, dass das  $\text{Cu}^{2+}$  nicht im Ring eingebaut sein kann, sondern von zwei

Aminogruppen und zwei Carboxylatresten koordiniert wird. Dass ein  $\text{N}_2\text{O}_2$  Ligandfeld vorliegt, wird auch durch das Festkörperspektrum bestätigt. Das Absorptionsmaximum von  $\text{Cu}(\text{Cyclamta})\text{H}_2$  liegt bei  $667\text{ nm}$  und stimmt mit demjenigen von  $\text{Cu}(\text{EDDA})$  bei  $670\text{ nm}$  praktisch überein.

Versetzt man eine Cyclamta Lösung mit  $\text{Cu}^{2+}$  im Verhältnis 1 : 1 bei  $\text{pH} > 5$ , so entsteht ein grüner Komplex, der als  $\text{BaCu}(\text{Cyclamta})$  isoliert wurde. Das IR-Spektrum weist eine starke Bande bei  $1590\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  auf. Das Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich liegt bei  $660\text{ nm}$ . Aufgrund dieser Ergebnisse scheint auch in diesem Komplex das  $\text{Cu}^{2+}$  nicht im Ring gebunden zu sein.

Einen weiteren Komplex erhält man durch Mischen von Cyclamta und  $\text{Cu}^{2+}$  im Verhältnis 1 : 2. Die Analyse des blauen Niederschlags ergibt, dass zwei  $\text{Cu}^{2+}$  pro Ligand vorliegen und dass die stöchiometrische Zusammensetzung demnach  $\text{Cu}_2(\text{Cyclamta})$  sein muss. Im IR ist nur eine Carboxylbande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.  $\text{Cu}_2(\text{Cyclamta})$  ist kein Elektrolyt in DMSO, woraus folgt, dass beide  $\text{Cu}^{2+}$  koordiniert sein müssen. Ist aber dies der Fall, so müssen die beiden paramagnetischen Zentren relativ nahe beisammen liegen und untereinander in Wechselwirkung treten. Dies wurde durch die Bestimmung des magnetischen Moments geprüft. Während  $\text{Cu}(\text{Cyclamta})\text{H}_2$  und  $\text{BaCu}(\text{Cyclamta})$  magnetische Momente von 1.96 bzw. 1.98 B. M. aufweisen, findet man für  $\text{Cu}_2(\text{Cyclamta})$  einen tieferen Wert von 1.33 B. M., was auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung hindeutet.

Neben  $\text{Cu}^{2+}$  bilden auch  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  schwerlösliche Komplexe der Zusammensetzung  $\text{M}(\text{Cyclamta})\text{H}_2$ , deren IR-Spektren demjenigen von  $\text{Cu}(\text{cyclamta})\text{H}_2$  sehr ähnlich sind.

P. Ryser und E. Schumacher (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern)

#### Omegaphorese, Prinzip und Anwendungen

Ausgehend von früheren Versuchen von E. Schumacher et al. wird Omegaphorese als Analysenmethode definiert: elektrophoretische Trennverfahren, bei welchen spezielle Anfangsbedingungen so gewählt sind, dass sich ein System selbststabiler wandernder Phasen und Phasengrenzen bildet, welches einem stationären Zustand zustrebt – dem sogenannten Trennmuster. Berücksichtigt man die elektrische Migration und Diffusion, gelingt es, die auftretenden Phänomene in einer einzigen Theorie gesamthaft zusammenzufassen. Die so erhaltenen allgemeinen Transportgleichungen lassen sich für starke Elektrolyte numerisch vollständig integrieren. Die Rechnungen liefern eine gute Übereinstimmung mit entsprechenden Messungen bei Trennungen der Alkalimetalle.

Die beharrliche Funktion Omega und die Moving-Boundary-Gleichung gestatten Berechnungen unter Berücksichtigung von raschen chemischen Gleichgewichten (z. B. Protonierungsgleichgewichten). Man kann Diagramme aufstellen, welche in der y-Achse das Verhältnis der Leitfähigkeiten zweier sich folgender Phasen, in der x-Achse den Grad der Pufferung der Läuferphase enthalten.  $\Delta y$  für zwei Komponenten ist ein Mass ihrer Trennbarkeit. Beim Übergang von ungepufferten zu gepufferten Systemen wird im allgemeinen die Trennbarkeit geringer. Auch die Reihenfolge des Erscheinens zweier Komponenten in einem Trennmuster kann sich ändern. Die Modellrechnung liefert für ungepufferte und stark gepufferte Systeme die richtigen Resultate. Mangelnde Kenntnis der einzelnen Teilchenbeweglichkeiten gestatten noch keine genaue Voraussage über dazwischenliegende Punkte.

Es wird kurz eine Apparatur vorgestellt, in welcher sämtliche omegaphoretischen Messungen durchgeführt werden können.

W. H. Gerber und E. Schumacher (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern)

#### Quantenchemie von Metallmolekülen

Zur Interpretation von spektroskopischen Untersuchungen an Alkalimetallmolekülen in unserer Molekularstrahlapparatur be-

nötigen wir gute theoretische Modelle. Da uns zur Parametrisierung semiempirischer Verfahren zu wenig experimentelle Daten vorliegen, haben wir ab initio Rechnungen des RHF-Typs (Restricted Hartree-Fock) mit dem IBMOL-Programm von E. Clementi [1] (Version 5) an  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Li}_3$  und  $\text{Li}_4$  durchgeführt. Für  $\text{Li}_2$  und  $\text{Li}_3$  wählten wir einen Basissatz von 11 kontrahierten Gauss-s-Funktionen [2] und drei unkontrahierten p-Funktionen (Exponenten 0.60, 0.15 und 0.04). In den  $\text{Li}_4$ -Rechnungen wurden die beiden ersten p-Funktionen kontrahiert (Koeffizienten 0.1857 und 0.8820).

Die errechnete Potentialkurve von  $\text{Li}_2$  kann im Bereich des Minimums (bei 5.25 a.u.) gut mit einer horizontal und vertikal verschobenen experimentellen Kurve zur Deckung gebracht werden. Wir erwarten deshalb auch für  $\text{Li}_3$  und  $\text{Li}_4$  eine brauchbare Darstellung der Born-Oppenheimer Hyperfläche. Bei  $\text{Li}_3$  konnten wir diese Fläche unter Verwendung der Daten von Davies und Del Conde [3] und eigenen Rechnungen für den  ${}^2E'$ -Zustand ( $D_{3h}$ -Symmetrie) als Funktion der Normalkoordinaten ( $A_1'$  und  $E'$ ) darstellen. Das Potential als Funktion von  $A_1'$  hat ein Minimum bei einer Seitenlänge von 5.65 a.u. des  $\text{Li}_3$ -Dreiecks; die Schwingungsfrequenz beträgt ca.  $65 \text{ cm}^{-1}$ . Die Potentialfläche als Funktion der beiden Komponenten der  $E'$ -Koordinate hat die Form eines Sombreros mit drei Minima, welche durch Sattelpunkte getrennt sind. Die Minima entsprechen entlang der  $C_2$ -Achsen länglich verzerrten  $\text{Li}_3$ -Dreiecken [3] (Symmetrie  $C_{2v}$ , elektronischer  ${}^2A_1'$ -Zustand), die Sattelpunkte entsprechen gestauchten Dreiecken (elektronischer  ${}^2B_2'$ -Zustand). Diese Form der Potentialfläche ist aufgrund des Jahn-Teller-Theorems [4] zu erwarten und führt zu einem dynamisch verzerrten  $\text{Li}_3$ -Molekül (die Sattelpunkte liegen ca.  $200 \text{ cm}^{-1}$  höher als die Minima, das relative Maximum im Zentrum ca.  $1200 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Reaktionsenthalpie für  $\text{Li} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{Li}_3$  schätzen wir auf  $-20 \text{ kcal/Mol}$ .

Entgegen der Rechnungen von Janoschek [5] finden wir, dass  $\text{Li}_4$  keinen stabilen Singulett-Grundzustand besitzt. Quadratisches  $\text{Li}_4$  (Seitenlänge 5.9 a.u.) im  ${}^3A_{2g}$ -Zustand ist gegen Zerfall in zwei  $\text{Li}_2$  stabil, vermutlich wird der Grundzustand aber (analog dem  $\text{Li}_3$ ) ein dynamisch verzerrtes reguläres Tetraeder mit einem entarteten  ${}^3E$ -Elektronenzustand sein. Wir sind daran, entsprechende Rechnungen durchzuführen.

**Danksagung:** Wir möchten Prof. G. Wagnière von der Universität Zürich dafür danken, dass er uns das IBMOL-V-Programm überlassen hat.

#### Literatur:

- 1 E. Clementi: J. of Comput. Phys. 2 (1967) 223.
- 2 S. Huzinaga und C. Arnau: J. Chem. Phys. 52 (1970) 2224.
- 3 D. W. Davies und G. Del Conde: Chem. Phys. 12 (1976) 45.
- 4 G. Herzberg: Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, 1966, S. 40ff.
- 5 R. Janoschek: J. Mol. Struct. 6 (1970) 283.

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. 10cp (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 Freistrahlaser verwendbar werden.

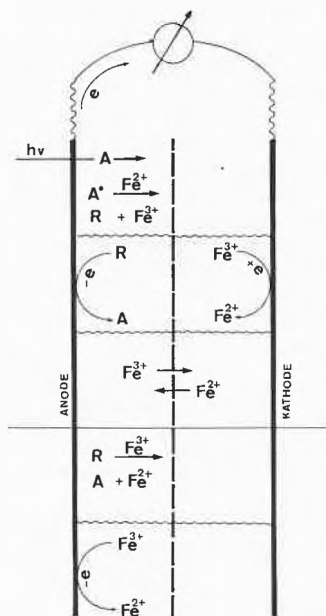
Aufgrund der guten thermooptischen Konstanten eignet sich in vielen Fällen Wasser als Lösungsmittel; im Vergleich zu verdicktem Äthanol und Äthylenglykol erhält man mit verdicktem Wasser geringere Bandbreite und bessere Frequenzstabilität im single-mode-Betrieb (s. S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste, 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).

G. Calzaferri und H. R. Grüniger (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern)

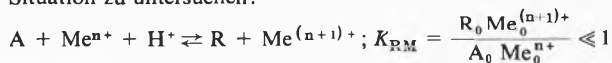
#### Thionin/Eisen, Neues über ein altes photochromes System

In Abb. 1 ist die Funktionsweise einer photogalvanischen Zelle vom Thionintyp dargestellt:

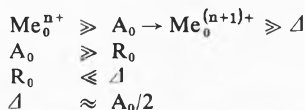


Licht wird von einem Molekül A absorbiert, welches dadurch in einen elektronisch angeregten Zustand übergeht. Es ändert dabei sein Redoxpotential und wird vom  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert. Das entstandene R ist mit A an der Elektrode reversibel. Die beleuchtete Elektrode wird dadurch zur Anode, die dunkle Elektrode zur Kathode. Damit Strom fließen kann, muss das auf der beleuchteten Seite entstandene  $\text{Fe}^{3+}$  zur Kathode wandern und umkehrt das  $\text{Fe}^{2+}$  zur Anode. Unerwünschte Nebenreaktionen sind: – die thermische Rückreaktion  $\text{R} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{A} + \text{Fe}^{2+}$ , und – das  $\text{Fe}^{3+}$  kann auch an der belichteten Elektrode ein Elektron aufnehmen. Probleme bietet vor allem die thermische Rückreaktion.

Eine zentrale Frage, die man sich beim Studium photogalvanischer Zellen stellen muss, ist: Wie gross ist die maximale, auswertbare Potentialdifferenz (mit Betonung auf auswertbar), die in einer bestimmten Zelle erzeugt werden kann? Diese Frage ist deshalb wichtig, weil jedes Photon in der Lage ist, höchstens ein Elektron freizusetzen, weshalb durch die maximale, auswertbare Potentialdifferenz die obere Grenze für den Wirkungsgrad einer derartigen Zelle festgelegt ist. Für die Abschätzung genügt es, folgende Situation zu untersuchen:



Aus experimentellen Gründen müssen bei der photochemischen Reduktion folgende Minimalbedingungen eingehalten werden [1]:



Mit  $\Delta$  bezeichnen wir den photochemisch erzeugten Umsatz. Wird berücksichtigt, dass  $K_{RM}$  viel kleiner ist als 1, und  $Me^{(n+1)+}$  wegen der thermischen Rückreaktion minimal gehalten werden muss, so folgt für die maximale, auswertbare Änderung der freien Enthalpie in [kcal/Mol]:  $\Delta G_{max}^{25} = -1.36 \cdot 10 \log K_{RM}$ . Diese Formel gilt, falls die Radikalbildungskonstante  $K_R$  für die Disproportionierung von R viel grösser als 1 ist. Für die Bedingung  $1 > K_R \gg K_{RM}$  gilt:

$$\Delta G_{max}^{25} = -1.36 \cdot 10 \log (K_{RM}/K_R).$$

Das ergibt für das Thionin/Eisen-System eine Potentialdifferenz von etwa 200 mV [2]. Da Licht von 2 eV absorbiert wird, liegt die obere Grenze für den auf das Absorptionsspektrum bezogenen Wirkungsgrad bei 10%.

Wir haben gefunden, dass Zugabe von Polyvinylpyrrolidon (PVP) folgende Verbesserung bringt: – Es verlangsamt die thermische Rückreaktion wesentlich, anscheinend ohne die photochemische und Elektrodenreaktion ungünstig zu beeinflussen. – Zudem wird die Assoziatbildung stark zurückgedrängt. In Tabelle 1 sind die statische Fluoreszenzdepolarisation  $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$ , die relative Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_{rel}$  und die Abklingzeit für vier Thioninlösungen bei Raumtemperatur angegeben.

Tabelle 1

Konz.	PVP	FeCl <sub>2</sub>	pH <sub>c</sub>	$I_{\perp}/I_{\parallel}$	$\Phi_{rel}$	Abklingzeit
[Mol/l]	[%]	[Mol/l]				[ns]
$1 \cdot 10^{-6}$	–	–	2	.82	33	0.7
$5 \cdot 10^{-6}$	–	–	1	.78	28	bis
$5 \cdot 10^{-6}$	20	–	1	.62	31	0.8
$5 \cdot 10^{-6}$	20	$5 \cdot 10^{-5}$	1	.62	32	

In den Lösungen, die PVP enthalten, ist die Deploration wesentlich kleiner als in der wässrigen Lösung, d.h. dass das Thionin eine spezifische Wechselwirkung mit dem PVP besitzt. Bei den relativen Fluoreszenzausbeuten ist bemerkenswert, dass ein 10facher Überschuss an FeCl<sub>2</sub> in der PVP-Lösung keinen Einfluss auf die Fluoreszenzausbeute hat. In photogalvanischen Zellen wird mit etwa 0.1 molarer Fe<sup>2+</sup>-Lösung gearbeitet. Mit Hilfe der Abklingzeiten können wir ein Gefühl dafür entwickeln, wie schnell die zur photochemischen Redoxreaktion führenden Schritte ablaufen müssen.

Wir haben den Eindruck, dass die in der neuesten Literatur [3] zu lesenden Vorstellungen über die Thionin/Eisen-Photoreduktion weiter weg von der Wahrheit sind, als die zwischen 1957 und 1960 vertretene Ansicht von R. Havemann und H. Pietsch [4] und unabhängig davon von R. Ainsworth [5], die einen Thionin/Eisenkomplex postulierten, ihn jedoch nicht direkt nachweisen konnten. Ein grosser Teil der experimentellen Arbeit wurde von Fr. B. Sulzberger im Rahmen ihrer Diplomarbeit ausgeführt. Die Single-Photon-Counting-Messungen verdanken wir Herrn U. Jörg aus dem Institut für Angewandte Physik in Bern.

## Literatur:

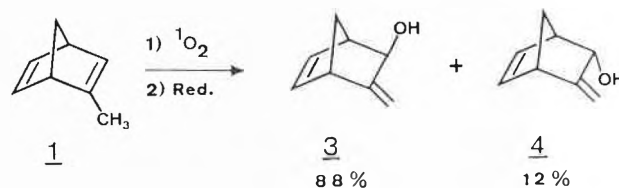
- 1 G. Calzaferrì, H. R. Grüniger und B. Sulzberger: in Vorbereitung.
- 2 E. Rabinowitch: J. Chem. Phys. 8 (1940) 551.
- 3 N. N. Lichtin et al: International Conference on the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 24–28 August 1976, London, Ontario, Canada.
- 4 R. Havemann und H. Pietsch: Z. Physik. Chem. (Leipzig), 208 (1957) 98.
- 5 S. Ainsworth: J. Phys. Chem. 8 (1960) 715.

C. W. Jefford et C. G. Rimbault (Université de Genève, Département de Chimie Organique)

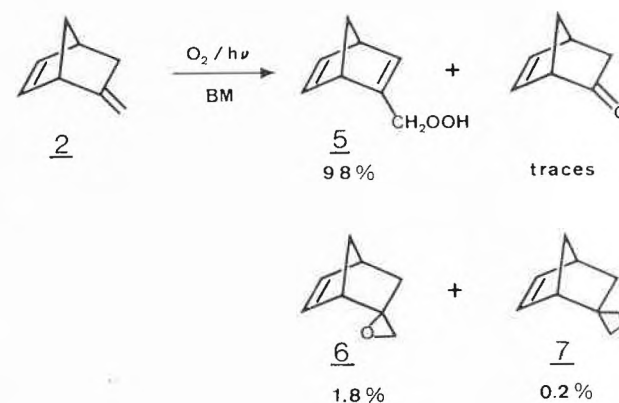
## Hydroperoxidation of Bicyclic Olefins with Singlet Oxygen

The dye-sensitized photo-oxygenation of 2-methylnorborna-2,5-diene (1) and 2-methylidenenorborn-5-ene (2) has been studied.

Olefin 1 gave after reduction the expected allylicly rearranged *exo* 3 and *endo* 4 alcohols in a ratio of 7.3 to 1.



Olefin 2 gave essentially the allylicly rearranged hydroperoxide 5 (98%) together with the *endo* 6 and *exo* 7 epoxides (2%) deriving from the methyldene function. These are photodecomposition products of the primary allylic hydroperoxide 5.



The rates of photo-oxygenation of 1 and 2 were compared with those obtained with 2-methylnorborn-2-ene (8), 2-methylidenenorbornane (9), 1-methylcyclopentene (10) and methylidenecyclopentane (11). The partial rates for oxygen attack on the *exo* faces of the bicyclic olefins were found to parallel the ionization potentials of the reacting double bonds.

This outcome was interpreted in terms of interactions between the HOMO of the olefin and the LUMO of singlet oxygen, using ionization potentials as a basis for a qualitative perturbation treatment. Furthermore, it was seen that oxygen experienced respectively a four-fold and a sixteen-fold retardation on approaching the *exo* face of the exocyclic double bond in 2 and 9, and the endocyclic double bond in 1 and 8 compared to the unhindered monocyclic analogues 10 and 11. These steric requirements were explained using a peroxide-like arrangement which is expected to be better stabilized by the HOMO-LUMO interaction.

C. W. Jefford, J.-P. Blaudszun, J.-C. Perlberger et U. Burger (Université de Genève, Département de Chimie Organique)

## Transposition des carbocations du type cage dans l'acide magique

Il a été montré récemment que certains systèmes tétracycliques à fonction proprement établie peuvent être des précurseurs potentiels d'intermédiaires cationiques du type C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> à structure géométrique carrée pyramidale [1]. Le produit d'addition homo-1,4 (1) du difluorocarbène au norbornadiène représente justement un de ces systèmes tétracycliques du type cage [2]. La dissolution de 1 dans l'«acide magique» ou acide fluorosulfonique à –80° ne produit pas de carbocation stable. Il se forme au contraire un ester fluorosulfonique de configuration *exo* (2) par protonation préalable du cyclopropane et ouverture de celui-ci (schéma 1). Aucune protonation du fluor n'est observée. Le piégeage d'une solution de 1 dans l'acide fluorosulfonique à –80° par une suspension de méthylate de sodium dans le méthanol à –80° fournit deux éthers méthyliques dans un rapport de 1:1 (schéma

2a). L'éther méthylique (3) dérive de l'ester fluorosulfonique intermédiaire (2) par attaque frontale de l'anion méthylate sur ce dernier. On obtient ainsi le produit *exo* par rétention de configuration. L'éther méthylique (4) résulte d'une transposition 1,2 *der* Wagner-Meerwein du carbocation intermédiaire et est également de configuration *exo*.

Schéma 1:

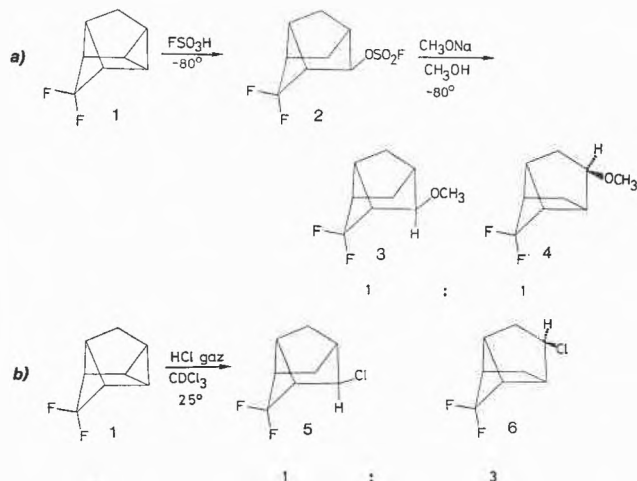
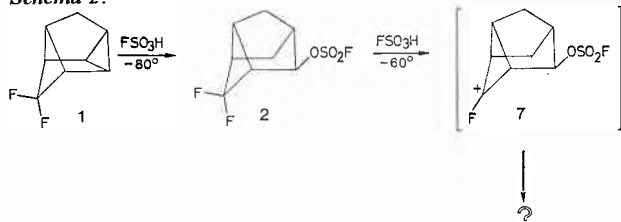


Schéma 2:



D'autre part, si l'on soumet une solution de 1 dans le deutériochloroforme à 25° à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, on observe un même chemin réactionnel que lors de la réaction de piégeage. Il se forme deux chlorures (5 et 6) dans un rapport de 1:3, de structure et de stéréochimie identiques à 3 et 4 (schéma 2b). Ici encore intervient une protonation préalable du cyclopropane avec ouverture de ce dernier. Si une solution de 1 dans l'acide fluorosulfonique à -80° est chauffée graduellement à -60°, il se manifeste des transformations de structure notables. Un atome de fluor est éliminé pour donner 7. Toutefois, l'évolution de 7 n'a pas été établie de façon définitive jusqu'à ce jour (schéma 1). On en conclut que, pour 1, la protonation par l'acide fluorosulfonique du cyclopropane avec ouverture consécutive est un processus plus favorable que la protonation du fluor avec ionisation de la liaison carbone-fluor. Ce dernier processus n'intervient qu'à température plus élevée. Par ailleurs, aucun carbocation de type bishomo-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> ponté n'a pu être décelé dans ces conditions.

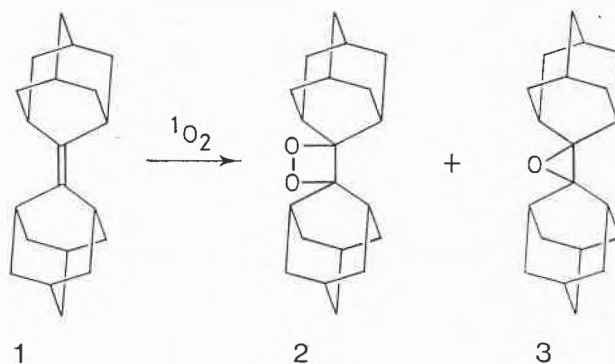
## Références

- 1 W. D. Stohrer and R. Hoffmann: J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 1661; A. V. Kemp-Jones, N. Nakamura and S. Masamune: J. C. S. Chem. Comm. (1974) 109; H. Hart and M. Kuzuya: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 6436, 97 (1975) 2459.
- 2 C. W. Jefford, nT. Kabengele, J. Kovacs and U. Burger: Tetrahedron Letters (1974) 257; Helv. Chim. Acta 57 (1974) 104.

C. W. Jefford und A. F. Boschung (Département de Chimie Organique, Université de Genève)

## Les perépoxydes existent-ils?

Kürzlich wurde die photo-sensibilisierte Oxidation von Biadamantyliden (1), die zu einem Gemisch von Dioxetan 2 und Epoxyd 3 führt, untersucht. Die Bildung des Epoxydes 3, die in Pinakolon beobachtet wurde, soll durch eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion erfolgt sein; dabei wurde vorgeschlagen, dass das primär gebildete Peroxyd sein überflüssiges Sauerstoffatom an das Pinakolon verliert, wodurch das Epoxyd 3 und *t*-Butylacetat gebildet wird [1].



Eine sorgfältige Untersuchung der photo-sensibilisierten Oxidation von 1 hat aber ergeben, dass die Produktverteilung nur schwach lösungsmittelabhängig ist, und dass in den inerten Lösungsmitteln Benzol und Tetrachlorkohlenstoff der höchste Anteil an Epoxyd 3 erhalten wurde. Auch war es nicht möglich, die Bildung von *t*-Butylacetat bei der Photo-oxidation in Pinakolon nachzuweisen.

Weit stärkere Unterschiede in der Produktverteilung konnten hingegen durch Variation der Sensibilisatoren erreicht werden. Während mit *meso*-Tetraphenylporphin, Methyleneblau, Rhodamin B, Fluorescein und Eosin praktisch ausschliesslich das Dioxetan 2 gebildet wurde, führte die Photo-oxidation mit Bengalrosa B in allen untersuchten Lösungsmitteln zu über 95% zum Epoxyd 3. Auch Erythrosin zeigte ein ähnliches Verhalten. Die fast ausschliessliche Bildung des Epoxydes 3 bei der mit Bengalrosa sensibilisierten Oxidation von 1 lässt sich durch eine Beteiligung des Farbstoffes an der Reaktion erklären.

## Literatur

- 1 A. P. Schaap and G. R. Faler: J. Amer. Chem. Soc. 95, 3381 (1973).

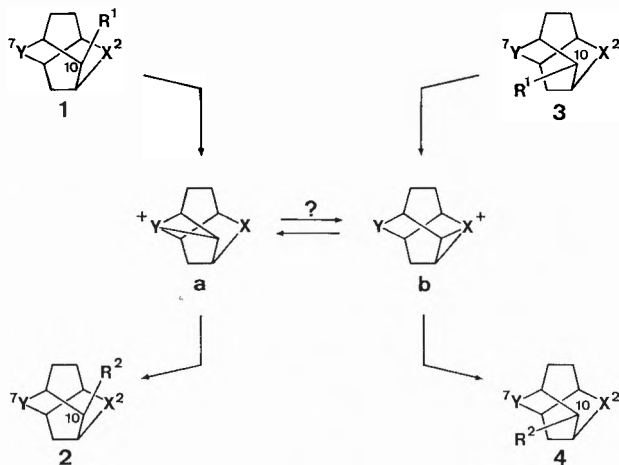
H.-G. Capraro und C. Ganter (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich)

## Nachbargruppeneffekte bei 2,7-Dihetero-isotwistanen und -twistanen [1]

2,7-Dihetero-isotwistane der Typen 1 und 3 mit ihren relativ starren Gerüsten eignen sich gut für Untersuchungen von Nachbargruppeneffekten, hervorgerufen durch die Heteroatome X(2) und Y(7).

Solvolyse ausgehend von einem Isotwistan 1 [Abgangsgruppe R<sup>1</sup> anti zu Y(7)] verlaufen über ein Oniumion des Typs a. Angriff eines externen Nucleophils liefert als Hauptprodukt jeweils ein Isotwistan 2 [2]. In Analogie dazu entsteht aus einem Isotwistan 3 [Abgangsgruppe R<sup>1</sup> anti zu X(2)] ein Oniumion b, aus welchem als Hauptprodukt ein Isotwistan 4 gebildet wird [2].

In diesem Zusammenhang untersuchte man, ob in Konkurrenz zum Angriff externer Nucleophile an den Oniumionen a und b bei geeigneter Wahl von X(2) und Y(7) allenfalls eine intramolekulare Oniumionenisomerisierung a → b bzw. b → a auftreten kann. Aufgrund zahlreicher in unserer Arbeitsgruppe ausgeführter Experimente, welche gezeigt haben, dass unter ver-



gleichbaren Reaktionsbedingungen Oniumionen vom Typ **b** (Edukt: **3**) in jedem Fall leichter ausgebildet werden als solche vom Typ **a** (Edukt: **1**) [2], sollte ein eventuelles Gleichgewicht zwischen **a** und **b** ganz auf Seiten von **b** liegen.

Als geeignetes Edukt für diesbezügliche solvolytische Untersuchungen erwies sich 10<sup>S</sup>(<sup>2</sup>)-Jod-2-thia-7-oxa-isotwistan [1: X(2) = S, Y(7) = O, R<sup>1</sup> = J]. Bei dessen Behandlung mit Silberacetat in Eisessig isolierte man nebst dem als Hauptprodukt auftretenden Isotwistanacetat vom Typ **2** noch zu ca. 15% das C(10)-epimere Isotwistanacetat vom Typ **4**. Letzteres stellt aber ein Folgeprodukt eines Oniumions **b** dar. Somit ist offenbar in Konkurrenz zum Angriff des externen Nucleophils am primär gebildeten Oniumion **a** ( $\rightarrow$  **2**) teilweise eine Oniumionenisomerisierung **a**  $\rightarrow$  **b** erfolgt.

**Literatur**

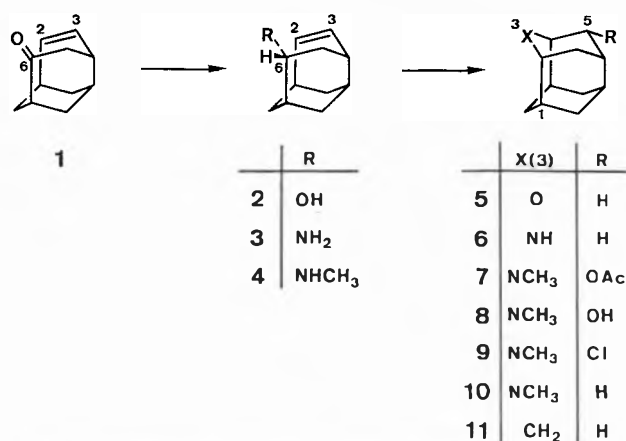
- 1 Heterotricyclodecane XXV; zu Teil XXIV vgl.: *H. Szczepanski und C. Ganter: Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- 2 Für eine umfassende Übersicht vgl. *C. Ganter, Topics in Current Chemistry 67*, 19 (im Druck).

*R. O. Klaus und C. Ganter* (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich)

**3-Hetero-wurtzitane**

Carbocyclisches Wurtzitan (**11**) [1, 2, 3] stellt einen Ausschnitt aus der Elementarzelle von hexagonalem Diamant [4] dar. Als erster heterocyclischer Vertreter wurde das 3-Oxawurtzitan (**5**) bekannt [5, 6]: LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion des Ketons **1** ergab den *endo*-Alkohol **2**, welcher mittels Hydroxymercuration gefolgt von NaBH<sub>4</sub>-Reduktion zu **5** umgewandelt wurde.

In der Folge synthetisierten wir erstmals auch 3-Azawurtzitane. Reduktive Aminierung von Keton **1** mit Ammoniumacetat bzw.



Methylaminhydrochlorid und Natriumcyanoborhydrid in Methanol lieferte je als Hauptprodukt die tricyclischen ungesättigten *endo*-Amine **3** und **4**. Anschliessende Aminomercurierung [Hg(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O] gefolgt von Reduktion mit Natriumcyanoborhydrid führte aus **3** zu **6** (50%) bzw. aus **4** zu **10** (50%).

Einen weiteren Zugang zu 3-Azawurtzitane eröffnete eine neuartige Olefinaminierung, nämlich Umsetzung des tricyclischen sec. Amins **4** mit Hg(OAc)<sub>2</sub> in Dimethylsulfoxid. Man erhielt direkt das Wurtzitanacetat **7** (80%). Dieses stellt vor allem ein geeignetes Zwischenprodukt für die Darstellung verschiedener C(5)-substituierter 3-Azawurtzitane dar wie anhand der folgenden Umwandlungen gezeigt werden konnte: Basische Hydrolyse von **7** lieferte den Alkohol **8**, aus welchem sich mit Thionylchlorid glatt das entsprechende Chlorid **9** herstellen liess. Behandlung des letzteren mit Nucleophilen ermöglicht, offenbar unter Nachbargruppenbeteiligung von N(3), die Einführung zahlreicher weiterer Substituenten wie z.B. die Behandlung mit Silberacetat zeigte ( $\rightarrow$  Acetat **7** als Hauptprodukt). Schliesslich liess sich das Chlorid **9** durch Hydrogenolyse auch in das unsubstituierte 3-Azawurtzitan **10** überführen.

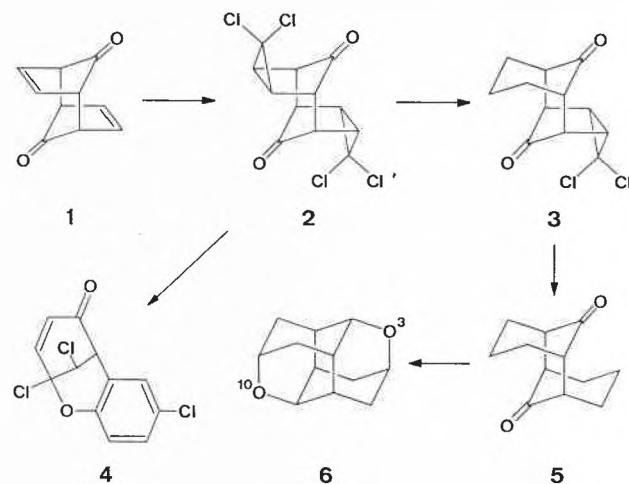
**Literatur**

- 1 *C. A. Cupas und L. Hodakowski: J. Amer. chem. Soc. 96* (1974) 4668.
- 2 *D. P. G. Hamon und G. F. Taylor: Tetrahedron Letters 1975*, 155.
- 3 *H. Tobler, R. O. Klaus und C. Ganter: Helv. Chim. Acta 58* (1975) 1455.
- 4 *F. P. Bundy und J. S. Kaper: J. Chem. Phys. 46* (1967) 3437.
- 5 *R. O. Klaus, H. Tobler und C. Ganter: Helv. Chim. Acta 57* (1974) 2517.
- 6 *D. P. G. Hamon, G. F. Taylor und R. N. Young: Tetrahedron Letters 1975*, 1623.

*W. Ammann, R. A. Pfund und C. Ganter* (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich)

**Synthesen von 3,10-Dioxa-diamantan**

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die erstmalige Darstellung von 3,10-Dioxa-diamantan (**6**). Als Ausgangsmaterial wählte man das Cyclopentadienon-Dimere **1** [1]. Dichlorcarbenaddition an **1** nach Makosza [2] (CHCl<sub>3</sub>, 50proz. NaOH, kat. Mengen von Triäthylbenzylammoniumchlorid) lieferte je nach Reaktionsdauer Gemische unterschiedlicher Zusammensetzung von Monocarbenaddukt und Dicarbenaddukt **2**. Ther-



mische Behandlung von **2** in Chlorbenzol bei Temperaturen von ca. 120° (Öffnung nur des einen Dreirings) [3] gefolgt von Hydrogenolyse (H<sub>2</sub>, Pd-C in Methanol/Wasser) ergab **3**, welches durch erneute Pyrolyse bei 160° und anschliessende Hydrogenolyse in das gesättigte Diketon **5** umgewandelt wurde. LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion des letzteren lieferte das entsprechende *endo,endo*-

Diol, welches mit Bleitetraacetat in siedendem Benzol eine zweifache oxidative Cyclisierung zum 3,10-Dioxa-diamantan (6) einging (Gesamtausbeute bezgl. 1 über 7 Stufen: ca. 40%). Die Struktur von 6 folgt eindeutig aus dessen  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, welches aufgrund der Symmetrieeigenschaften von 6 nur vier Linien aufweist.

Variation der Reaktionssequenz, z. B. teilweise Beibehaltung der in 2 vorgegebenen funktionellen Gruppen über mehrere Stufen, erlaubt nicht nur ebenfalls zu 3,10-Dioxa-diamantan (6) zu gelangen, sondern ermöglicht auch gezielt Substituenten und Markierungen einzubauen sowie zu 6 isomere pentacyclische Diether herzustellen.

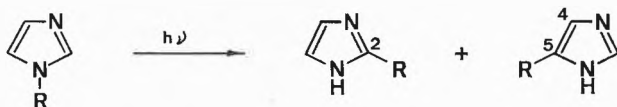
#### Literatur

- 1 E. Baggiolini, E. G. Herzog, S. Iwasaki, R. Schorta und K. Schaffner: *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 297;  
U. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak und B. Fuchs: *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2643.
- 2 E. V. Dehmow: *Angew. Chemie* 86 (1974) 187.
- 3 Pyrolyse bei  $> 170^\circ\text{C}$  führte zu einem aromatischen Umlagerungsprodukt 4.

S. Iwasaki (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich)

#### Photoisomerisierung und Photoabbau von N-Acylimidazolen

Bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm erfahren N-substituierte Imidazole vom Typus 1a-i ausschliesslich Umlagerung zu den Isomeren 2a-i und 3a-i.



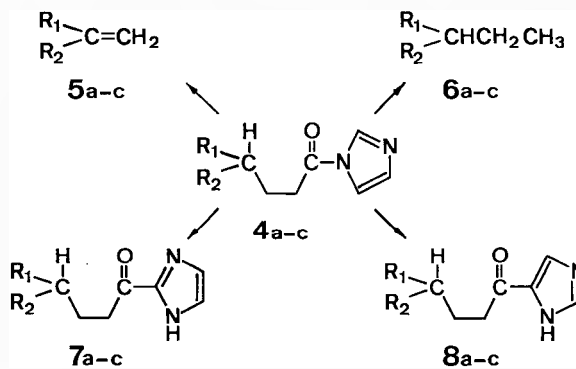
1a-i                      2a-i                      3a-i

1	R	Lsm.	2 [%]	3 [%]
a	$\text{CH}_3\text{CO}$	THF	26	30
b	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{CO}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	37	16
c	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{CO}$	THF	39	29
d	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	28	30
e	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	THF	13	23
f	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCO}$	THF	16	31
g	$\text{CH}_3\text{OCO}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	16	10
h	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCO}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	8	10
i	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	THF	45	35

Zur mechanistischen Abklärung der Photoisomerisierungen wurden Gemische von N-Acylimidazolen der Struktur 1a bestrahlt, die – einerseits nur im Imidazolring, andererseits nur im Acylrest – deuteriert waren. Bei der Photoisomerisierung 1a  $\rightarrow$  2a und 3a trat zu etwa 30% intermolekularer Austausch der deuterierten Gruppen auf.

- a  $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$   
 b  $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$   
 c  $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = 3\beta\text{-Acetoxy-}\Delta^5\text{-androsen-17-yl}$

	$\lambda$ [nm]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]			
			5	6	7	8
1a	254	85	25	2	30	25
1a	254	95	40	5	–	–
1a	$> 245$	100	45	5	–	–
1b	254	74	62	3	3	5
1c	254	83	64	–	6	5
1c	$> 245$	100	71	–	–	–



Zur Fortführung der Versuchsreihe wurden die Verbindungen 4a-c gewählt, die im Acylrest in  $\gamma$ -Stellung zum Carbonyl H-Atome aufweisen. Als Photoproducte erhielt man die Verbindungen 5a-c (Norrish II), 6a-c (Norrish I), 7a-c und 8a-c (Acylwanderung). Die relative Ausbeute der Photoproducte variierte mit den Bestrahlungsbedingungen.

Wie Nachbestrahlungsversuche zeigten, liefern die Photoisomere 7a-c und 8a-c unter Fragmentierung ebenfalls 5a-c und 6a-c. Man darf daher annehmen, dass die N-Acylimidazole 4a-c bei der Photolyse primär Isomerisierung und sekundär Fragmentierung erleiden.

Eine praktische und erfolgreiche Anwendung dieser Reaktionssequenz ergab sich im Abbau der Seitenkette von Gallensäuren sowie von Lanosterin.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche wird in den *Helvetica Chimica Acta* erfolgen [1].

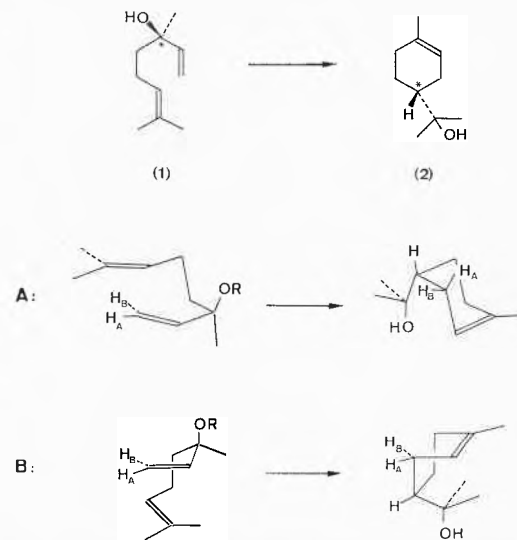
#### Literatur:

- 1 S. Iwasaki: *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

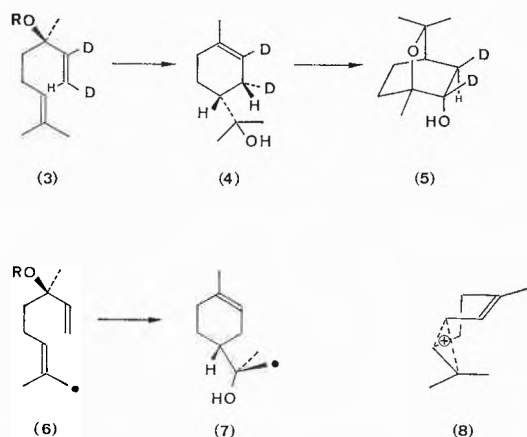
S. Godtfredsen, J. P. Obrecht and D. Arigoni (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich)

#### The Cyclization of Linalool to $\alpha$ -Terpineol: Stereochemical Course of the Reaction

Treatment of (–)-linalool (1) with acids [1] or solvolysis of a variety of its esters [2, 3] lead to (+)- $\alpha$ -terpineol (2) in an enantiomeric excess which can reach up to 90%. Taking into account the known configurations of (1) [4] and (2) [5] these cyclizations can be represented equally well as *syn* or *anti* processes as indicated in A and B respectively. While a strong preference has been expressed in favour of path A [2, 3], so far the operation of path B has never been ruled out conclusively.



These two alternatives can be differentiated by tracing the fate of the  $H_A$  and  $H_B$  atoms in the course of the cyclization. To this purpose rac. linalool doubly deuterated as in (3) was prepared from dehydrolinalool and cyclized to  $\alpha$ -terpineol (4) by solvolysis of its p-nitrobenzoate [3]. For the location of the label (4) was transformed via its *trans*-epoxide into the hydroxycineol (5), which could be analysed by  $^1H$ -NMR-spectroscopy. Since 85% of the label in the relevant methylene group of (5) was found to occupy the position indicated, the cyclization must proceed predominantly as the *anti* process illustrated in B. The stereospecificity in the addition of the nucleophile to the trisubstituted double bond of (1) was assayed by using a specimen of rac. linalool labelled specifically with deuterium in the (*E*)-methyl group as in (6). The compound formed upon cyclization of (6) was shown by  $^{13}C$ -NMR spectroscopy to carry the bulk of its label in the same position as an authentic form of (*R*)- $\alpha$ -terpineol is derived to a large extent (70%) from the (*E*)-methyl group of the precursor. Together with the observed preference for an *anti* cyclization mode, this is consistent with the intermediacy of the bridged cationic entity (8). It is tempting to assume that a similar mechanism is involved in the biosynthesis of several mono- and sesquiterpenes.



#### References

- 1 K. Stephan: J. Prakt. Chem. 58 (1898) 109; O. Zeitschel: Ber. 39 (1906) 7080.
- 2 W. Rittersdorf and F. Cramer: Tetrahedron 23 (1967) 3015; W. Rittersdorf and F. Cramer: Tetrahedron 23 (1967) 3023; W. Rittersdorf and F. Cramer: Tetrahedron 24 (1968) 43.
- 3 S. Winstein, G. Valkanas and C. F. Wilcox: J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 2286.
- 4 R. H. Cornforth, J. W. Cornforth and V. Prelog: Liebigs Ann. Chem. 603 (1957) 1.
- 5 A. Fredga and J. K. Miettinen: Acta. Chem. Scand. 1 (1947) 371.

W. Acklin, F. Weibel und D. Arigoni (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich)

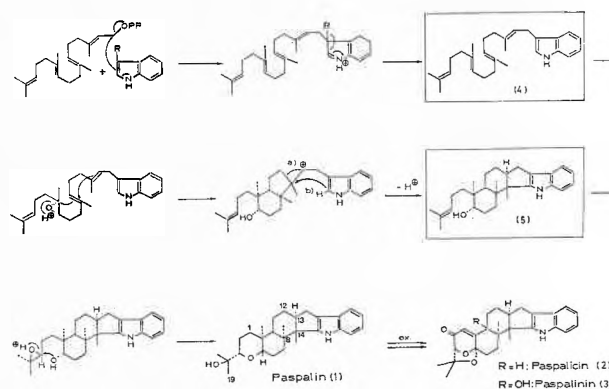
#### Zur Biosynthese von Paspalin und verwandten Metaboliten aus Claviceps paspali

Der Mutterkornpilz *Claviceps paspali* produziert die strukturell nahe verwandten Metaboliten Paspalin (1) [1, 2, 4], Paspalicin (2) [1, 3, 4] und Paspalinin (3) [3, 5], bei denen vermutet werden konnte, dass sie ihre Entstehung der bisher nicht beobachteten Kombination einer Diterpenkomponente mit einem Indolrest verdanken.

Nachdem es gelungen war, sämtliche Signale in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren der drei Verbindungen zuzuordnen, konnte diese Hypothese in Fütterungsversuchen mit  $1$ - $^{13}C$ -,  $2$ - $^{13}C$ - und  $1,2$ - $^{13}C$ -

Acetat überprüft werden (spez. Einbautraten 1–2%). Im Falle von (1) erlauben die jeweils erhaltenen Verteilungsmuster folgende Schlüsse:

- 1) Acetat wird lediglich in den Diterpenteil eingebaut; 8 dieser 20 Atome stammen aus C-1, die 12 weiteren, darunter sämtliche Methylgruppen aus C-2 des Vorläufers.
- 2) Nach Einbau von  $1,2$ - $^{13}C$ -Acetat beobachtet man die paarweise Kopplung von 16, aus 8 Acetateinheiten stammenden C-Atomen nebst 4 angereicherten aber nicht koppelnden Signalen entsprechend den Atomen C-1, C-7, C-12 und C-19, die somit aus C-2 der Mevalonsäure stammen müssen.
- 3) Im Laufe der Biosynthese macht das aus C-2 der Mevalonsäure stammende C-12 von (1) eine 1,2-Wanderung durch. Als Folge dieser Umlagerung beobachtet man eine Kopplung zwischen C-12 und C-13 nach Fütterung von  $2$ - $^{13}C$ -Acetat sowie eine Kopplung zwischen C-8 und C-14 nach Einbau von  $1$ - $^{13}C$ -Acetat.
- 4) Bei der Ausbildung der Hydroxyisopropylgruppe von (1) bleibt die Identität der beiden Methylgruppen erhalten.



Diese Befunde, zusammen mit der Isolierung eines weiteren Metaboliten, dessen Struktur (5) durch Partialsynthese ausgehend von (1) sichergestellt werden konnten, sind kongruent mit dem angegebenen detaillierten Biosyntheseschema. Damit übereinstimmende Verteilungsmuster wurden auch für (2) und (3) erhalten, wodurch die im Schema angedeutete Hypothese ihrer gemeinsamen Abstammung aus (1) eine erste Stütze findet.

#### Literatur

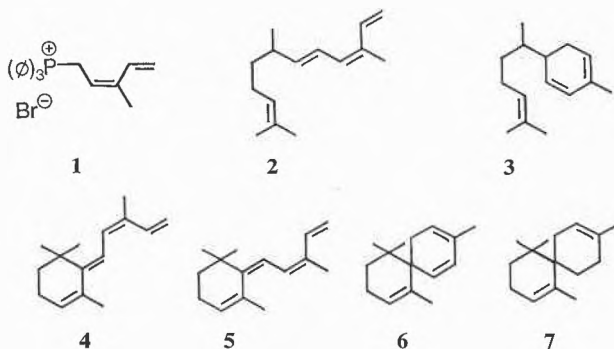
- 1 Th. Fehr und W. Acklin: Helv. Chim. Acta 49 (1966) 1907.
- 2 G. Stamm: Diss. ETH Zürich, Nr. 4418 (1969); P. Gysi: Diss. ETH Zürich, Nr. 4990 (1973).
- 3 A. Leutwiler: Diss. ETH Zürich, Nr. 5163 (1973).
- 4 J. P. Springer und J. Clardy: Helv. Chim. Acta (in Vorbereitung).
- 5 F. Weibel: Diss. ETH Zürich (in Vorbereitung).

#### G. Fräter (Socar AG, Dübendorf)

#### Elektrocyclisierung in der Synthese von Sesquiterpenen:

(±) Zingiberen, (±) epi-Zingiberen und (±)  $\alpha$ -Chamigren

Aus cis-3-Methyl-pent-3-en-4-in-1-ol wurde das Wittigsalz 1 (80% cis, 20% trans) hergestellt, dessen Reaktion (Äther, Butyllithium) mit 2,6-Dimethyl-5-heptenal in 60% Ausbeute ein cis, trans-Kohlenwasserstoffgemisch ergab, in welchem 2 zu 60% enthalten war. Erhitzung dieses Gemisches auf 160°C während 2 Std. in n-Octan lieferte in 55% Ausbeute das Diastereomerenmischung von 3 (2  $\rightarrow$  3,  $t_{1/2}$  (145°C)  $\sim$  45 Min.), d. h. (±) Zingiberen und (±) epi-Zingiberen, im Verhältnis von 1:1. Sauer katalysierte Wasserabspaltung aus trans- bzw. cis-Vinyl- $\beta$ -Ionol ergab ein Kohlenwasserstoffmischung (70–80%), in welchem 4 zu 22 bzw. zu 36% enthalten war. Bestrahlung (Hg-Hochdruckstrahler, Aceton oder Hexan) solcher Gemische machte das Isomere 5 zugänglich (jeweils zu 20% im Gemische der cis-trans-Isomeren enthalten), wobei im Photogemisch 4 nicht

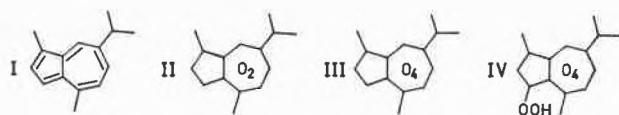


vorhanden war. Sowohl 4 als auch 5 wurden bei 170°C (n-Octan) in Dehydrochamigren 6 umgewandelt (70–75 % Ausbeute bezogen auf 4 bzw. 5). Reduktion von 6 mit Natrium in Äthanol oder besser mit Wasserstoff über Lindlar-Katalysator lieferte ( $\pm$ )  $\alpha$ -Chamigren 7.

W. Treibs (Universität Heidelberg, Kastellweg 28, D-6900 Heidelberg)

#### Autoxydation von Azulenen, Di-, Tetra- und Hexaoxid aus kristallisierten Guajazulen

Die Autoxydation des feinkristallisierten Guajazulens I an der Luft im Dunkeln erfolgt unter Aufnahme von insgesamt drei Molekülen Sauerstoff je Mol Kohlenwasserstoff in zwei chemisch völlig verschiedenen Stufen: Die beiden ersten Moleküle lagern sich unpolar in das Gesamtmolekül oder einen der beiden Ringe ein. Das dritte Sauerstoffmolekül addiert sich polar an ein C-Atom unter Ausbildung einer echten Peroxygruppe, etwa entsprechend folgender Strukturformel II, III, IV:



Die Aut- und Fotooxydation von Azulenen in geeigneten flüssigen Medien verläuft ähnlich wie in kristallisiertem Zustand. Autoreferat

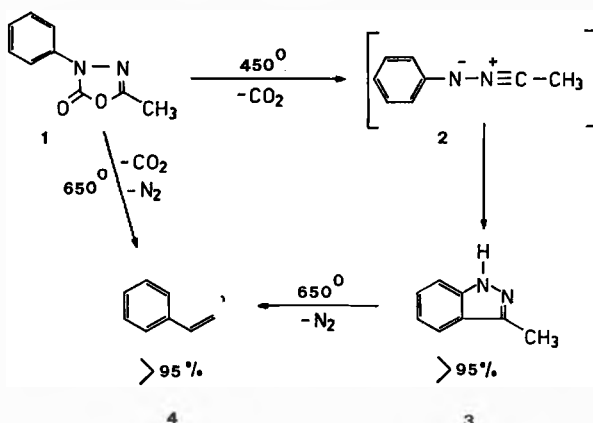
W. Reichen (Institut de Chimie Organique de l'Université de Lausanne) und C. Wentrup (Fachbereich Chemie der Universität Marburg)

#### Hochvakuumthermolysen von Oxadiazolonen und Oxazolonen; neue Synthesewege zu Indazolen, Cyanamiden und Arylacetylenen

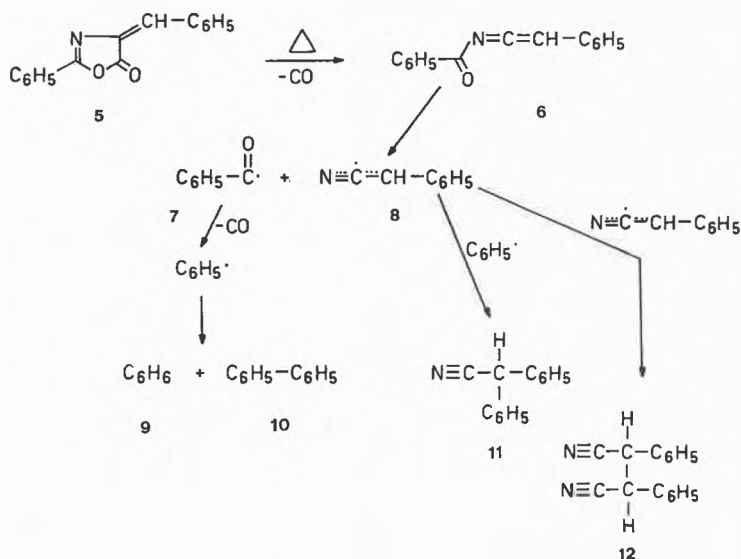
Die Thermolyse im Hochvakuum von heterocyclischen Verbindungen hat sich im Laufe der letzten zehn Jahre als geeignetes Mittel zur Untersuchung von Reaktionswegen und des Verhaltens energiereicher Übergangszustände erwiesen und damit wertvolle Kenntnisse von relativen Bindungsstärken innerhalb eines organischen Moleküls vermittelt. Der Vorteil dieser Methode liegt vor allem darin, dass sekundäre Reaktionen, wie sie zum Beispiel bei Thermolysen in der kondensierten Phase oder bei Photolysen vorkommen, im wesentlichen vermieden werden. Wie die nachfolgenden Resultate zeigen, lässt sich die Hochvakuumthermolyse aber auch eigentlich als Syntheseweg verwenden, der zu Verbindungen führt, die auf anderem Wege nur durch mehrstufige Prozesse und demzufolge in schlechter Ausbeute zugänglich sind.

Wir berichteten kürzlich [1], dass Phenyloxazolone vom Typ I bei erhöhter Temperatur in der Gasphase quantitativ Kohlendioxid eliminieren. Das daraus entstehende Nitrilimin 2 kondensiert sich durch eine intramolekulare elektrophile Substitution zum entsprechenden Indazol 3. Bei noch höherer Temperatur wird aus 3 auch noch Stickstoff abgespalten und das intermediäre

Methyl-phenyl-carben (in diesem Fall) lagert sich, wiederum quantitativ, zum Styrol 4 um.

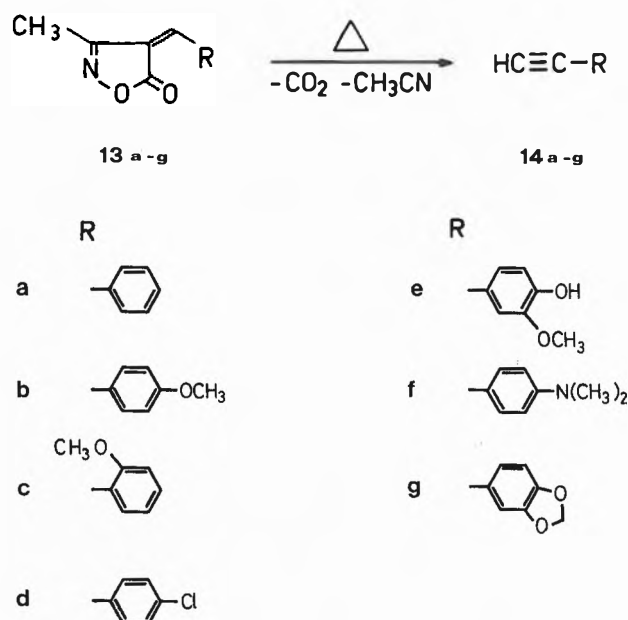


Diese Resultate haben uns bewogen, auch das thermische Verhalten anderer heterocyclischer Aromaten, die eine Lactonfunktion enthalten, zu untersuchen. 4-Benzyliden-1,3-oxazol-5-on 5 spaltet – im Gegensatz zum vorher erwähnten Beispiel – Kohlenmonoxid ab; das resultierende N-Benzoyl-phenylketenimin 6 ist aber unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil, sondern fragmentiert weiter in ein Benzoyl-7 und ein Phenylketenimin-Radikal 8. 7 eliminiert seinerseits wieder Kohlenmonoxid und

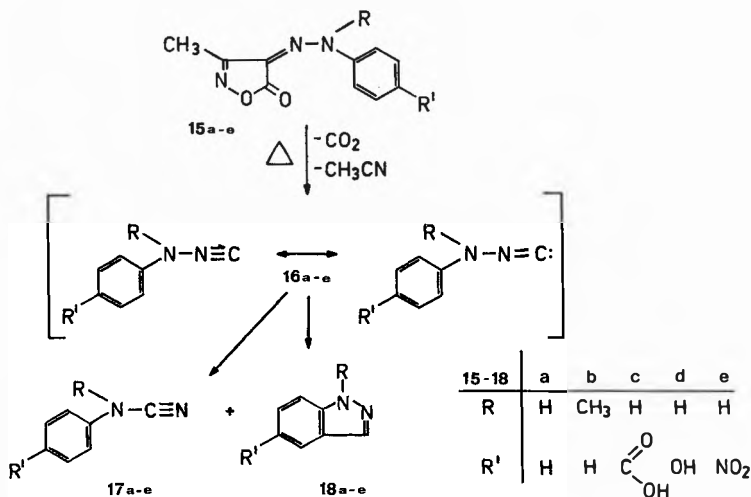


stabilisiert sich unter Wasserstoff-Abstraktion zu Benzol 9 oder durch Radikal-Rekombination zu Diphenyl 10. Das andere Fragment 8 kann sich mit einem Phenyl-Radikal zu Diphenylacetone nitril 11 verbinden oder dimerisieren zum 1,2-Diphenylsuccinonitril 12 [2]. Diese Kohlenmonoxid-Elimination findet auch unter photolytischen Bedingungen statt, wobei aber die Sekundärreaktionen anders verlaufen [3]. Bemerkenswerterweise eliminieren 4,4-Dialkyl-1,3-oxazol-5-one bei der Thermolyse in Lösungsmitteln aber Kohlendioxid [4] – Solvatationseffekte scheinen in diesem Fall die thermodynamisch weniger günstige Reaktionsweise zu bewirken.

Bei der Hochvakuum-Thermolyse der isomeren 4-Aryliden-1,2-oxazol-5-onen 13a–g dagegen werden Kohlendioxid und Acetonitril eliminiert. Das intermediär entstehende Methylene-Carben lagert sich unter 1,2-Verschiebung ins entsprechende Arylacetylen 14a–g um [2].



Diese Methode der Synthese von **14** ist bedeutungsvoll, weil die Ausbeuten bis zu 95% betragen und die Ausgangsverbindungen **13** – ebenfalls in guten Ausbeuten – zugänglich sind durch eine Eintopf-Reaktion aus billigen, im Handel erhältlichen Komponenten, und schliesslich auch, weil eine Anzahl von funktionell verschiedenen Derivaten von **13** ebenso leicht herstellbar ist. Beispiele, die wir bereits untersucht haben, sind die 1,2-Oxazol-4,5-dion-4-arylhydrazone **15a-e** [5].



Auch bei diesen werden zunächst Kohlendioxid und Acetonitril eliminiert. Die dabei entstehenden Amino-isonitrile **16a-e** können sich unter 1,2-Verschiebung in die Cyanamide **17a-e** umlagern und/oder durch intramolekulare elektrophile Substitution am aromatischen Ring die Indazole **18a-e** bilden. Auch in diesem Fall ist das Startprodukt durch eine Eintopf-Reaktion auf einfache Weise erhältlich, und die Ausbeuten liegen über 90%. Weitere Verbindungen dieser Klassen werden zur Zeit untersucht.

Vorläufige Mitteilungen über die vorliegenden Arbeiten sind bereits erschienen – weitere sind in Vorbereitung. Ein umfassender Bericht über die Thermolysen aller isomeren Oxazolone wird später veröffentlicht.

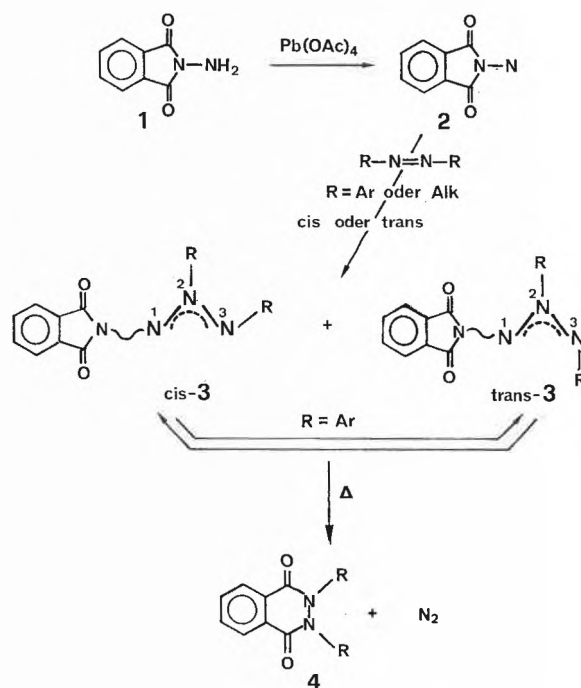
## Literatur

- 1 W. Reichen: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1636.
- 2 C. Wentrup und W. Reichen: *ibid.* 59 (1976) 2615.
- 3 H.L. Slates, D. Taub, C.H. Kuo und N.L. Wendler: *J. Org. Chemistry* 29 (1964) 1424.
- 4 W. Steglich, P. Gruber, H.-J. Heiningen und F. Kneidl: *Chem. Ber.* 104 (1971) 3816.
- 5 W. Reichen und C. Wentrup: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2618.

C. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch und A.S. Dreiding (Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich)

Synthese, Eigenschaften und thermische Fragmentierung von zweifach <sup>15</sup>N-markierten 1-Phthalimido-aziminen

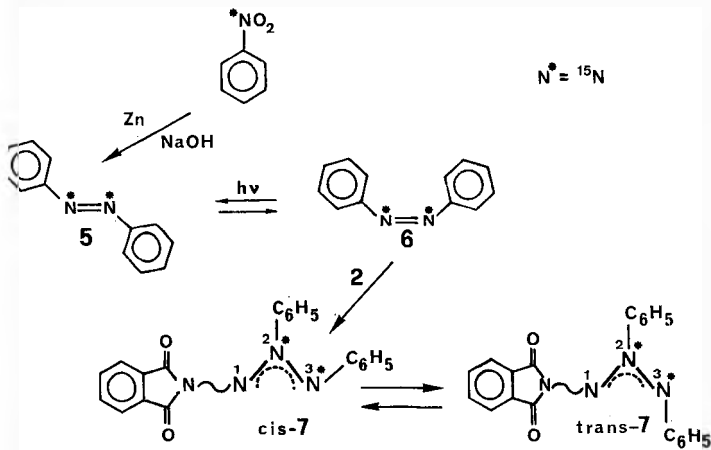
Addition des oxydativ aus N-Aminophthalimid (1) erzeugten Phthalimido-nitrens (2) [1] an aromatische und aliphatische *cis*- oder *trans*-Azoverbindungen ergibt 1-Phthalimido-azimine (3) in zwei Stereoisomeren, *cis*-3 und *trans*-3 [2]. Mit R=Ar lassen sich die Stereoisomeren thermisch schnell bis zum thermodynamischen Gleichgewicht ineinander überführen [2]. Durch längeres Erhitzen werden unter Abspaltung von Stickstoff N,N'-disubstituierte N,N'-Phthaloylhydrazine (4) gebildet [2].



Zur weiteren Sicherung der Strukturzuordnungen für die stereoisomeren Diphenylazimine (3, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), im Interesse eines direkteren spektroskopischen Einblicks in das Azimingerüst selber und zum Studium des Mechanismus der Fragmentierung 3 → 4 wurde das in Stellung 2 und 3 durch <sup>15</sup>N markierte 2,3-Diphenylazimin *cis*-7 (mehr als 98% isotopenrein) durch Reaktion des Nitrens 2 mit *cis*-<sup>15</sup>N, <sup>15</sup>N'-Azobenzol (6) hergestellt und daraus durch thermische Äquilibriumierung auch das markierte *trans*-7 gewonnen. 6 war durch Photoisomerisierung aus dem zweifach <sup>15</sup>N-markierten *trans*-Azobenzol 5 und dieses durch reduktive Kupplung (Zn/NaOH) aus über 98% isotopenreinem Nitrobenzol bereitet worden.

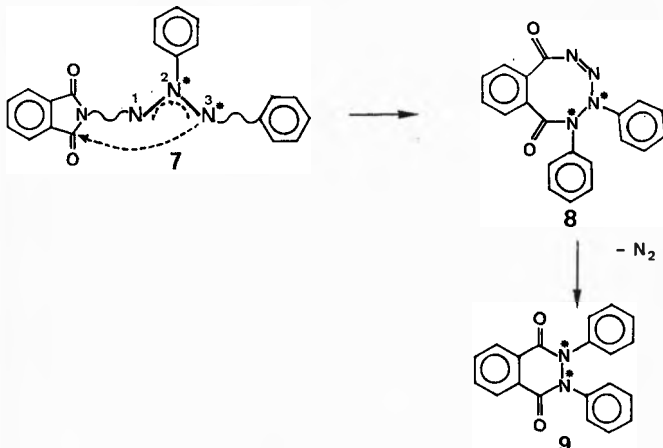
Die <sup>15</sup>N- und <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren \* beider Stereoisomeren von 7 bestätigten die zuvor [2] für die nicht-markierten Isotopisome-

\* Wir danken Prof. W. von Philipsborn und Herrn W. Schwotzer für die Aufnahme und Interpretation dieser Spektren sowie für ihr Einverständnis, diese Resultate hier zu verwenden.



ren auf Grund eines UV-Spektrenvergleiches mit *cis*- und *trans*-Azoxybenzol getroffenen Strukturzuordnungen. Aus den Kernresonanzspektren folgte nämlich: 1. dass die Gerüstplätze 2 und 3 nicht äquivalent sind, 2. dass die beiden markierten Stickstoffatome N(2) und N(3) benachbart sind, 3. dass diese beiden N-Atome mit je einer Phenylgruppe substituiert sind und 4. dass die Konfiguration an N(2) und N(3) für *cis*-7 und *trans*-7 zutrifft.

Thermolyse des markierten Diphenylazimins 7 führte zur Abspaltung von N(1) und des Stickstoffatoms aus dem Phthalimido-substituenten, wobei das zweifach  ${}^{15}N$ -markierte N,N'-Diphenyl-N,N'-phthaloylhydrazin (9) in mindestens 98% Isotopenreinheit resultierte. Für diese Fragmentierung von 7 wird ein intramolekularer Angriff von N(3) an einer der Carbonylgruppen des Phthalimidosubstituenten unter intermediärer Bildung eines cyclischen 1-Tetrazens 8 und dessen Zerfall in Stickstoff und das Hydrazin 9 in Betracht gezogen. Ein Alternativmechanismus, wonach 7 in das Nitren 2 und Azobenzol (5/6) dissoziiert und anschliessend 2 durch  $N_2$ -Abspaltung Benzocyclobutendion liefert, welches mit Azobenzol (5/6) zum Hydrazin 9 rekombiniert, wurde durch einen Austauschversuch ausgeschlossen: Nicht-



markiertes Diphenylazimin 3 ( $R=C_6H_5$ ) ergab bei Thermolyse in Gegenwart von markiertem *trans*-Azobenzol (5) ausschliesslich nicht-markiertes Hydrazin 4 ( $R=C_6H_5$ ). Die Resultate werden im Detail in *Helv. Chim. Acta* veröffentlicht. Eine Arbeit zusammen mit W. Schwotzer und W. von Philipsborn über die  ${}^{15}N$ - sowie  ${}^{13}C$ -NMR-Spektren ist bei *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* eingereicht worden.

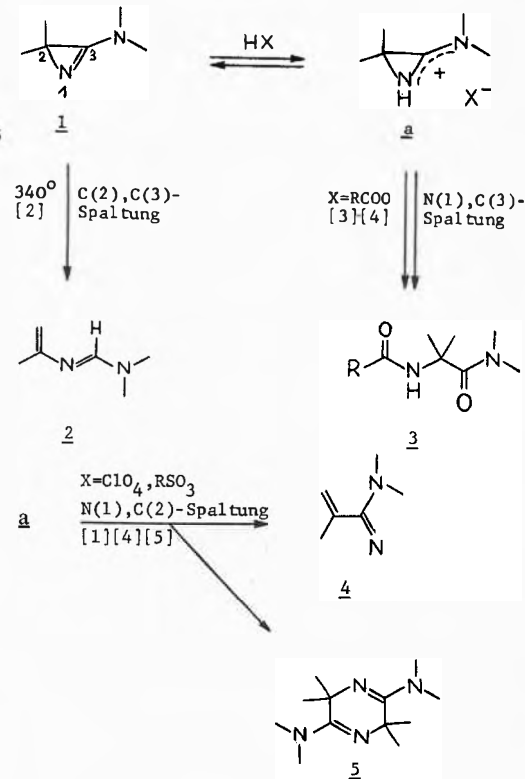
#### Literatur

- 1 L. Hoesch und A. S. Dreiding: *Helv.* 58 (1975) 980.
- 2 L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum und A. S. Dreiding: *Chimia* 25 (1971) 245.

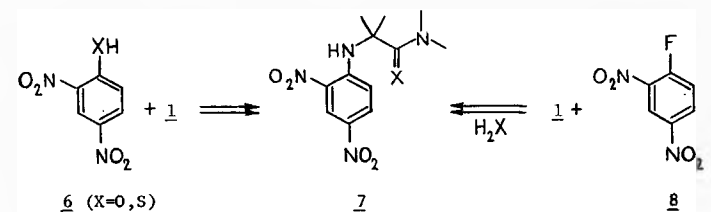
S. Chaloupka, B. P. Chandrasekhar, P. Vittorelli und H. Heimgartner (Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich), H. Link, W. E. Oberhänsli und P. Schönholzer (F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel)

#### Additionsreaktionen mit 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin

3-Dialkylamino-2H-azirine wurden erstmals von Rens & Ghosez synthetisiert [1]. Ihre vielseitige Reaktivität soll am Beispiel des 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirins (1) aufgezeigt werden. Treibende Kraft ist dabei die Dreiring-Spannung, welche bei den Reaktionen aufgehoben wird. Dabei treten drei Typen von Bindungsspaltung auf (Schema 1).



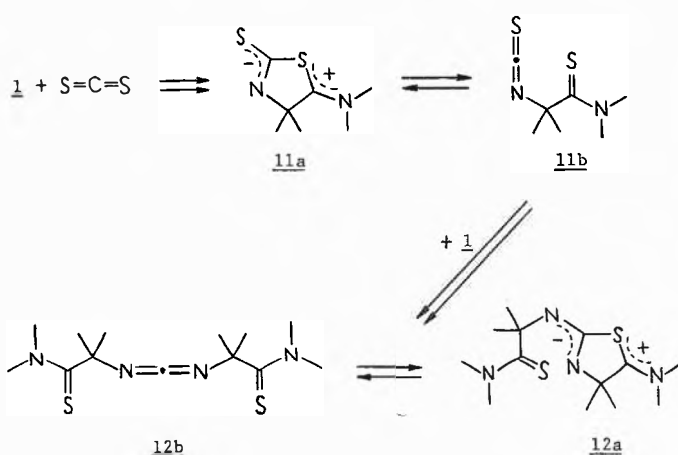
Während sowohl Phenol als auch Pikrinsäure mit 1 unter N(1), C(2)-Spaltung zu den Produkten 4 bzw. 4 und 5 abreagieren [5], liefern eine Reihe von Nitrophenolen und -thiophenolen bei der Umsetzung mit 1 Anilinderivate vom Typ 7 (Schema 2). Bemerkenswert ist dabei die unter milden Bedingungen (Benzol,  $80^\circ$ ) verlaufende Substitution der phenolischen OH-Gruppe gegen eine Aminfunktion. Die Produkte vom Typ 7 können auch via nucleophile aromatische Substitution aus den entsprechenden Fluoraromaten 8 und dem Azirin 1 erhalten werden (Schema 2).



Saccharin und Phthalimid (9) führen mit 1 über einen ähnlichen Reaktionsmechanismus, wie er für die Umsetzung von 1 mit Carbonsäuren, Enolen und Phenolen postuliert wird, zu den achtgliedrigen Heterocyclen 10 (Schema 3). Die Strukturen der Produkte 10 wurden aus den spektroskopischen Daten und chemischen Reaktionen abgeleitet und durch eine Röntgenstrukturanalyse von 10 ( $X = SO_2$ ) sichergestellt.



Das 3-Dimethylamino-2H-Azirin **1** reagiert – wie auch aminogruppenfreie 2H-Azirine [6] – glatt mit Heterokumulenen [7]. Dabei wird mit Schwefelkohlenstoff ein 1:1-Addukt gebildet, das sowohl als dipolare Spezies (**11a**) als auch als Heterokumulene (**11b**) vorliegen kann (Schema 4) [8] (vgl. auch [9] [10]). Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ , Hydrolyse und Methylierung von **11** führen zu Derivaten von **11a**, während Reaktionen mit Amin-derivaten von **11b** liefern. Mit überschüssigem **1** wird das 2:1-Addukt isoliert.



## Literatur

- 1 M. Rens und L. Ghosez: *Tetrahedron Letters* 1970, 3765.
- 2 A. Demoulin, H. Gorissen, A. M. Hesbain-Frisque und L. Ghosez: *J. Amer. chem. Soc.* 97 (1975) 4409.
- 3 P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet und L. Ghosez: *Tetrahedron* 30 (1974) 3737.
- 4 B.P. Chandrasekhar, U. Schmid, R. Schmid, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv. chim. Acta* 58 (1975) 1191.
- 5 P. Hoet: Dissertation Université Catholique Louvain 1975.
- 6 V. Nair und K. H. Kim: *J. Heterocyclic Chemistry* 13 (1976) 873 und dort zitierte Literatur.
- 7 E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter: *Chem. Ber.* 107 (1974) 3574.
- 8 S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer und K. Bernauer: *Helv. chim. Acta*, im Druck.
- 9 U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Schönholzer, H. Link und K. Bernauer: *Helv. chim. Acta* 58 (1975) 2222.
- 10 U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid und W. E. Oberhänsli: *Helv. chim. Acta*, im Druck.

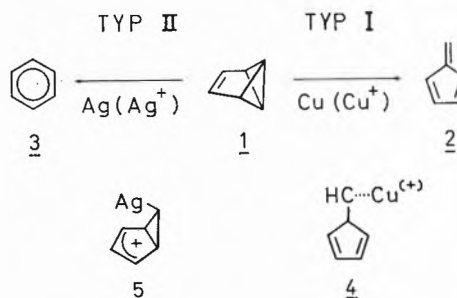
Autoreferat

U. Burger und F. Mazenod (Université de Genève, Département de Chimie Organique)

## Die Übergangsmetall-induzierte Entartung und Isomerisierung des Benzvalens

Benzvalen (**1**) geht beim Kontakt mit Übergangsmetallen diskrete Bicyclobutan-Umlagerungen ein [1]. Platin, Gold, Nickel oder Kupfer lösen bei Raumtemperatur die Typ-I-Umlagerung zum Flufen (**2**) aus. Eisen und Silber katalysieren dagegen die Typ-II-Umlagerung zum Benzol (**3**). Mit Hilfe der  $^3\text{H}$ -FT-NMR-

Spektroskopie lässt sich zeigen, dass die Kupfer-induzierte Umlagerung unter Atomscrambling zu **2** führt. [1.5]-sigmatrope Verschiebungen des Carbenoids **4**, das als Zwischenstufe der Typ-I-Umlagerung auftritt, werden für das Atomscrambling verantwortlich gemacht.



Am Beispiel der Silber-induzierten Reaktion wird gezeigt, dass die Katalyse auf den kationoiden Charakter der Metalloberfläche zurückgeht und auch durch Silber(I)-Ionen in Lösung bewirkt werden kann. Wie sich an spezifisch markiertem Benzvalen nachweisen lässt, ist der Ag(I)-induzierten Typ-II-Umlagerung eine Entartung des Benzvalens vorgelagert, derzufolge die Markierung schrittweise über alle Positionen von **1** verteilt wird. Die Recyclisierung des Argento-bicyclo[3.1.0]hexenyl-kations (**5**) zum Benzvalen, bzw. die kompetitive Ringöffnung von **5** zum Argento-benzeniumion, werden als entscheidende Schritte der Typ-II-Umlagerung des Benzvalens ausgewiesen.

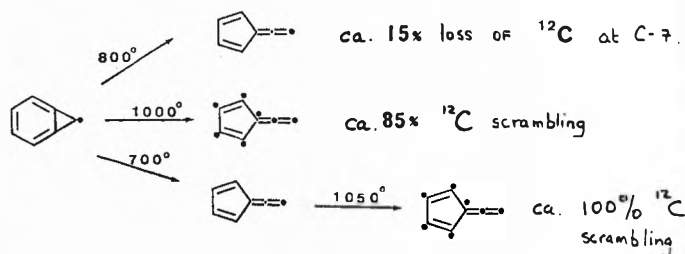
## Literatur

- 1 U. Burger und F. Mazenod: *Tetrahedron Lett.* 2881, 2885 [1976] (SNF-Projekt Nr. 2.0010.73 und 2.472-0.75).

E. Wentrup-Byrne, C. Wentrup und P. Müller (University of Lausanne and University of Geneva)

The Completely Reversible  $\text{C}_7\text{H}_6$  Energy Surface Interconverting Fulvenallene, Benzocyclopropene and Phenylcarbene

Fulvenallene is formed in the gas phase by the pyrolysis of benzocyclopropene via methylene cyclohexadienylidene [1]. Phenylcarbene precursors, e.g. phenyldiazomethane [2,3] also give fulvenallene in the gas phase. The flash pyrolysis of 1- $^{12}\text{C}$  benzocyclopropene at  $800^\circ/10^{-3}$  mm gives fulvenallene which has



undergone ca. 15% scrambling. At  $1000^\circ$ , ca. 85% scrambling occurs. When 7- $^{12}\text{C}$  fulvenallene itself is pyrolyzed at  $1050^\circ$ , ca. 100% scrambling occurs.

From these results it is clear that scrambling can occur after ring contraction to fulvenallene. The simplest explanation which fits this observation is that fulvenallene, methylene cyclohexadienylidene, phenylcarbene and benzocyclopropene are interconvertible under the reaction conditions in which scrambling

is observed. Once fulvenallene reverts to either phenylcarbene or methylene cyclohexadienylidene, scrambling can occur via a mechanism involving ring expansion and ring contraction [4].

Evidence for the interconversion of fulvenallene and phenylcarbene in the gas phase has been obtained from the pyrolysis of 2-methylfulvenallene. Flash pyrolysis of 6-methylphthalide at 725° yields 2-methylfulvenallene, which when repyrolyzed at 1000° gives styrene and a trace of benzocyclobutene [5]. Since these are typical reaction products of tolylcarbene [6], it is clear that 2-methylfulvenallene reverts to tolylcarbene and that reversible ring expansions then convert tolylcarbene into the products.

#### References:

- 1 C. Wentrup and P. Müller: *Tetrahedron Letters* (1973) 2915.
- 2 P. Schissel, M. E. Kent, D. J. McAdoo and E. Hedaya: *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 2147; R. C. Joines, A. B. Turner and W. M. Jones; *ibid.* 91 (1969) 7754; C. Wentrup and K. Wilczek: *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1459.
- 3 C. Wentrup: *Topics in Current Chemistry*, Vol. 62 (1976), 189.
- 4 Ref. [3] pp. 188 and 206.
- 5 C. Wentrup and U. E. Wiersum: to be published.
- 6 W. J. Baron, M. Jones, Jr., and P. P. Gaspar: *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 4739; E. Hedaya and M. E. Kent: *ibid.* 93 (1971) 3283.

C. A. Sprecher und A. D. Zuberbühler (Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel)

#### Metallionen-katalysierte Oxidation von aktiven Methylengruppen

Seit einiger Zeit untersuchen wir die Wechselwirkung einfacher Cu(I)-Komplexe mit O<sub>2</sub> [1]. Mit Bis-(N-methyl-2-benzimidazolyl)methan (I) trat unerwarteterweise eine metallionenkatalysierte Oxidation des Liganden an die Stelle der sonst stets beobachteten Autoxidation des Zentralatoms, und in der Folge zeigte sich, dass Cu(II) gleichermassen als Katalysator geeignet ist. Die Redoxstöchiometrie entspricht derjenigen von internen Monooxygenasen [2] (1). Nebst der angegebenen Stöchiometrie (1) wird interne Monooxygenase:



für interne Monooxygenasen der direkte Einbau eines O-Atoms der O<sub>2</sub>-Molekel in das Substrat verlangt. Geeignete Modellreaktionen scheinen bis jetzt nicht beschrieben zu sein.

Nach Maskierung von Schwermetallspuren, z. B. mit Dithizon, zeigt I nicht die geringste Reaktivität gegen Luftsauerstoff. Zusatz katalytischer Mengen (10<sup>-5</sup> – 10<sup>-4</sup> M. [Substrat]/[Cu(II)] ca. 100) bewirkt bei Zimmertemperatur in organischen Lösungsmitteln eine rasche stöchiometrische Oxidation durch O<sub>2</sub> mit einer Halb-

wertszeit von wenigen Minuten. Die Reaktion kann mit EDTA abrupt unterbrochen und durch einen geringen Überschuss an Kupferionen wieder in Gang gesetzt werden.

Das Oxidationsprodukt wurde durch Zugabe von verdünnter wässriger EDTA zur alkoholischen Lösung ausgefällt und als Bis-(N-Methyl-2-benzimidazolyl)keton II identifiziert. Analyse: C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O: exp. (ber.) C: 70.3 (70.33), H: 5.1 (4.86), N: 19.2 (19.30). Nach dem NMR-Spektrum sind die in I beobachteten Methylenprotonen in II verschwunden, im IR besitzt II neu eine intensive Carbonylbande (1649 cm<sup>-1</sup>), das Massenspektrum ergibt das verlangte Molekulargewicht von 290.

Die Redoxstöchiometrie wurde gasvolumetrisch und mit einer O<sub>2</sub>-spezifischen Elektrode zu 1 : 1 (Substrat: O<sub>2</sub>) bestimmt. 10 Messungen unter verschiedenen Bedingungen ergaben einen O<sub>2</sub>-Verbrauch von 90 ± 2% der Theorie.

Die Herkunft des Carbonylsauerstoffs wurde mit Hilfe eines O<sup>18</sup>-Isotopenversuchs abgeklärt. Dazu wurde die Methylenverbindung in Gegenwart eines 50-fachen Überschusses an 65% D<sub>2</sub>O<sup>18</sup> oxidiert und II sofort isoliert. Im Massenspektrum wurde nur eine geringfügige Zunahme des M<sup>+</sup> + 2 Peaks (8%) beobachtet. Erst in einem Langzeitversuch über 3 Wochen wird ein bedeutender Austausch des Carbonylsauerstoffs, verbunden mit der entsprechenden Verschiebung der Carbonylfrequenz, beobachtet. Der Carbonylsauerstoff stammt also direkt aus der O<sub>2</sub>-Molekel.

Eine kleine Auswahl anderer Metallionen wurde auf katalytische Aktivität getestet. Neben Kupfer erwies sich auch Co(II) als aktiv; Fe(II), Fe(III), Ni(II), Mg(II) und Zn(II) vermögen die Reaktion nicht wesentlich zu beeinflussen. Einige weitere in 2-Stellung substituierte Benzimidazole wurden ebenfalls untersucht. N-Methyl-2-benzimidazolyl-acetonitril und N-Methyl-2-benzimidazolyl-essigsäuremethylester zeigen eine vergleichbar rasche Autoxidation, benötigen aber stöchiometrische Mengen an Cu(II). Substrate wie 1,2-Dimethylbenzimidazol reagieren nicht. Wir können deshalb vermuten, dass die Sequenz N=C-CH<sub>2</sub>-X, wobei X eine elektronenanziehende, ungesättigte Gruppe darstellt, Voraussetzung für die hier beschriebene Reaktivität sei. Möglicherweise beruht die kürzlich erwähnte Oxidation eines ungesättigten Tetraazamakrozyklus [3] auf einer ähnlichen Reaktion, doch fehlen hier alle näheren Angaben.

Erste kinetische Resultate zeigten, dass nur ein 2 : 1-Komplex mit I gegen O<sub>2</sub> reaktiv ist, überschüssiges Kupfer unterbindet die Reaktion vollständig. Potentiometrische Gleichgewichtsstudien lassen vermuten, die aktive Species habe die Zusammensetzung CuL<sub>2</sub>H<sup>+</sup><sub>-1</sub> (L = I). Eine ausführliche Beschreibung der Versuche wird folgen.

#### Literatur

- 1 A. D. Zuberbühler: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1448.
- 2 O. Hayaishi: *Molecular Mechanisms of Oxygen Activation*, Academic Press, New York 1974, S. 8.
- 3 M. C. Weiss und V. L. Goedken: *J. Amer. Chem. Soc.* 98 (1976) 3391.

# Praxis, Technik

## Statistische Qualitätskontrolle von Agrar-Spritzpulvern \*



L. M. Scheck, Ciba-Geigy AG, Kaisten \*\*

### Einführung

Die Qualitätskontrolle ist ein Bestandteil der integrierten Qualitätssicherung (Total Quality Control) und lässt sich in hauptsächlich drei Gebiete aufteilen:

- Rohstoffkontrolle,
- direkte Fabrikationskontrolle,
- Endproduktkontrolle.

Mit anderen Worten: Die Sicherstellung der Endproduktkontrolle kann nur dann erfolgen, wenn die Rohstoffqualitäten bekannt und in Ordnung sind und wenn die Fabrikation kontrolliert und beherrscht wird. Die Art und Weise der Qualitätskontrolle als Ganzes wird hauptsächlich durch die

- Art der zu fabrizierenden Produkte,
- Art der Rohstoffe,
- Art der Fabrikationsführung (kontinuierlich, diskontinuierlich),
- Verpackung,
- verlangte Qualitätsspezifikationen,
- Prüfvorschriften,
- etc.

bestimmt.

Um nun über Qualität und Qualitätskontrolle zu sprechen, ist es notwendig, einige Definitionen und Voraussetzungen zu kennen.

### Was ist Qualität?

«Die Qualität eines Erzeugnisses oder einer Ware ist diejenige Beschaffenheit, die es für seinen Verwendungszweck *genügend* macht.»

\* Vortrag anlässlich des CIPAC-Symposiums vom 11. Mai 1976

\*\* Leo M. Scheck, Ciba-Geigy Werke Kaisten AG, CH-4336 Kaisten

Ein zweiter ebenso wichtiger Grundsatz lautet: "Quality can't be inspected into a product, it has to be built in".

Analysiert man diese zwei wichtigen Aussagen, so stösst man sehr rasch auf folgendes Ergebnis:

1. Qualität entsteht offenbar durch Optimierung der verschiedensten Parameter. *Es wird nicht das beste Erzeugnis gewünscht, sondern dasjenige, das den Konsumenten dient bzw. dasjenige, das sich in allen Belangen für seinen Verwendungszweck eignet.*
  2. Der Begriff Qualität involviert demzufolge verschiedene Bereiche, so dass die Verantwortungen kaum klar zugeteilt werden können: Marketing, Einkauf, Verkauf, Entwicklung, Forschung, Fabrikation, Qualitätskontrolle selbst.
  3. Die Interessen der involvierten Bereiche sind meist gegenläufig. Es entsteht daraus eine echte Konfliktsituation zwischen:
    - Produktmenge,
    - Produktqualität,
    - Qualitätskosten.
  4. Die Qualitätskosten sind je nach Art der zu fabrizierenden Produkte und nach Art der Fabrikationsführung oft recht hoch und beeinflussen direkt den Produktpreis. Dabei ist es notwendig, die Qualitätskosten möglichst exakt und detailliert zu erfassen, denn sie setzen sich aus verschiedenen Parametern zusammen:
    - Qualitätsplanung,
    - Fabrikationsausschuss,
    - Lagerbewirtschaftung,
    - Kontrollaufwand,
    - etc.
  5. Die wesentlichste Voraussetzung für eine aussagefähige und ökonomische Qualitätskontrolle ist stets die *Qualitätsvereinbarung zwischen Hersteller und Kunde.*
- Diese Qualitätsvereinbarung ist ein wesentlicher Bestandteil eines Kauf- bzw. Verkaufsvertrages, und sie stellt die einzige vernünftige Basis für eine funktionierende Qualitätskontrolle dar.
- Diese Qualitätsvereinbarung muss in jedem Falle folgende Punkte umfassen:
- Exakte Beschreibung der geforderten bzw. zu liefernden Qualität in Form von Spezifikationen,
  - Vereinbarung der Prüfverfahren bzw. Analysemethoden zur Messung der beschriebenen Qualität,
  - Vereinbarung des AQL: Acceptable Quality Level; derjenige Fehlerprozentsatz, der nur selten zu einer Rückweisung führt,

- Vereinbarung des LTPD: Lot Tolerance Percent Defectives. Derjenige Fehlerprozentsatz, der nur selten zu einer Annahme führt,
- Vereinbarung des Lieferantenrisikos  $\alpha$  und des Abnehmerrisikos  $\beta$ : Die Risiken, in  $\alpha\%$  der Fälle gute Ware zurückzuweisen bzw. in  $\beta\%$  der Fälle schlechte Ware zu akzeptieren,
- genaue Festlegung der Bemusterungs- und Prüfvorschriften,
- Vereinbarung über die Behandlung zurückgewiesener Ware.

Es ist nun leicht ersichtlich, dass die Abfassung von excellenten und reproduzierbaren Analysenmethoden nur ein kleiner Bestandteil der Qualitätskontrolle darstellt.

Im folgenden versuche ich nun, einige Probleme der Qualitätskontrolle aufzuzeigen, und zwar an einem Beispiel:

*Herstellung einer 80% igen Formulierung*

Da es nicht möglich ist, in dieser kurzen Zeit ein ganzes Qualitätskontrollkonzept aufzuzeigen und es auch nicht möglich ist, eine Patentlösung anzubieten, beschränke ich mich auf drei wesentliche Punkte:

1. Anwendung von Bemusterungsplänen zur Kontrolle von Rohstoffen, angeliefert in Kleingebinden (Säcke, Trommeln, Fässer usw.). Das beschriebene System kann analog auch auf Fertigprodukte übertragen werden.
2. Ausschuss bzw. Rework bei der Herstellung einer Formulierung.
3. Qualitätskonfliktsituation zwischen Rezeptur und Qualitätszustand bzw. zwischen chemischer und physikalischer Qualität einer Formulierung.

*Anwendung von Bemusterungsplänen, Stichprobenumfang*

Nehmen wir an, dass die Vereinbarung getroffen wurde, ein Los bestehend aus  $N$ -Gebinden noch anzunehmen, wenn es  $0,1, \dots I\%$  mangelhafte Ware enthält. Ein Los mit mehr als  $I\%$  mangelhafter Ware wird also zurückgewiesen.

Werden nun alle Gebinde bemustert und geprüft (Vollprüfung), so wird ein Los mit einem Ausschussanteil  $i < I$  mit einer Wahrscheinlichkeit von  $100\%$  angenommen. Ist aber  $i > I$ , so beträgt die Annahmewahrscheinlichkeit genau  $0\%$ .

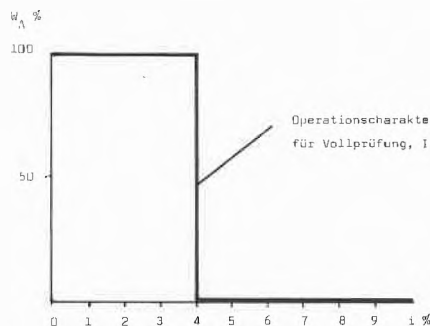


Abb. 1

Trägt man nun in einem kartesischen Koordinatensystem die Annahmewahrscheinlichkeit  $W_A$  gegenüber dem Ausschussprozentsatz  $i$  auf, so entsteht die sogenannte «Operationscharakteristik» OC.

Die Operationscharakteristik einer Vollprüfung stellt also gewissermassen eine Ideallinie dar.

Eine Vollprüfung ist nun aber aus wirtschaftlichen und technischen Gründen kaum denkbar. Man ist deshalb in der Praxis gezwungen, mit Stichproben auf die Qualität der Grundgesamtheit zu schliessen.

Entnimmt man nun aber aus einem Los, bestehend aus  $N$ -Einheiten eine Stichprobe vom Umfang  $n$  und ist ein Ausschussanteil von  $I\%$  enthalten, so ist in der Stichprobe ein Ausschussanteil von  $i\%$  zu erwarten. Da die Stichprobe gegenüber dem Los klein ist, ist zu erwarten, dass

$$\frac{I}{N} \neq \frac{i}{n}$$

Die Aussage, dass  $i$  proportional  $I$  sei, ist demnach mit mehr oder weniger grossen Unsicherheiten verbunden. Die gleiche Betrachtungsweise gilt auch für den Vergleich der Mittelwerte aus dem Los und aus der Stichprobe:

$$\bar{x}_L \neq \bar{x}_S$$

Dies führt dazu, dass die Operationscharakteristik eines Stichprobenplanes mehr oder weniger von der Ideallinie einer Vollprüfung abweicht.

Ein Vergleich der Operationscharakteristik für Vollprüfung ( $I = 4\%$ ) mit derjenigen eines Stichprobenplanes ( $I = 4\%$ ) zeigt, dass die beiden Kennlinien nur in 2 Punkten übereinstimmen, nämlich bei

$$I = 0\% \text{ und } I = 100\%.$$

Zur Bestimmung der Operationscharakteristik (OC) eines Stichprobenplanes genügt es nun nicht mehr, nur den Punkt  $I$  zu definieren. Zur Beurteilung einer OC sind in der Regel zwei Ausschussprozentsätze, abhängig von der jeweiligen Annahmewahrscheinlichkeit, festzulegen:

*AQL: Acceptable Quality Level, annehmbare Qualitätsgrenzlage*

(entsprechend dem Ausschussprozentsatz  $I$ )

Der AQL definiert die Qualität eines Loses, die mit einer hohen Wahrscheinlichkeit vom Kunden noch

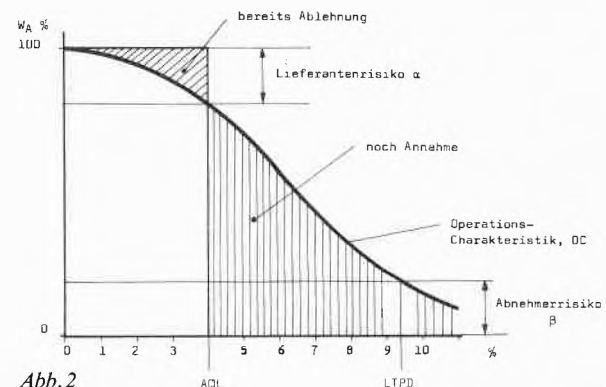


Abb. 2

akzeptiert wird. Je nach Prüfplan wird der AQL bei Annahmewahrscheinlichkeiten zwischen 85–98% festgesetzt.

*LTPD: Lot Tolerance Percent Defectives*, gelegentlich durchgehender Ausschussprozentsatz

Der LTPD definiert die Qualität eines Loses, die mit einer geringen Wahrscheinlichkeit vom Kunden akzeptiert wird. Entsprechend dem AQL wird LTPD in der Regel zwischen 2 und 15% festgesetzt.

Durch die Festlegung dieser Punkte entstehen gegenüber der OC des Stichprobenplanes zwei Abschnitte bezogen auf die Annahmewahrscheinlichkeiten von 100% bzw. 0%. Es sind zwei Risiken, entstanden durch die Abweichung der OC von der Ideallinie der Vollprüfung:

$\alpha$ : *Lieferantenrisiko*

Ein an sich als gut zu bezeichnendes Los wird auf Grund der Unsicherheit des Stichprobenplanes in  $\alpha\%$  der Fälle doch zurückgewiesen.

$\beta$ : *Abnehmerrisiko*

Ein an sich als schlecht zu bezeichnendes Los wird auf Grund der Unsicherheit des Stichprobenplanes in  $\beta\%$  der Fälle doch noch angenommen.

Es ist nun leicht ersichtlich, dass ein Stichprobenplan um so besser, d. h. um so «schärfer» ist, je näher seine OC an der Ideallinie der Vollprüfung liegt. Das heisst, je näher die Punkte AQL und LTPD zusammenliegen, um so grösser ist die Prüfschärfe.

Durch die Festlegung der beschriebenen vier Kriterien AQL, LTPD,  $\alpha$ ,  $\beta$ , wird es nun möglich, die Aussagekraft bzw. Prüfschärfe eines Prüfplanes festzulegen, und es können dadurch eingegangene Risiken diskutiert werden.

*Stichprobenumfang*

Setzt man bei der messenden Prüfung eine Normalverteilung der Grundgesamtheit voraus, definiert durch  $x$  und  $s$  bzw.  $\bar{x}$  und  $\sigma$ , so besteht zwischen Losgrösse und Stichprobenumfang kein direkter Zusammenhang. Allerdings muss gewährleistet sein, dass die Stichprobe genügend Information liefert, um die Verteilungsparameter vernünftig gut schätzen zu können.

Es gilt die Beziehung: (ohne Ableitung)

$$n = \left( \frac{z_\alpha + z_\beta}{z_{\text{AQL}} - z_{\text{LTPD}}} \right)^2$$

Das Symbol  $z$  bedeutet dabei das Integral zwischen  $-\infty$  und dem Argument ( $\alpha$ ,  $\beta$ , AQL, LTPD).

In den Plänen nach «MIL-STD 414» wurden nun doch aus rein wirtschaftlichen Gründen Stichprobenumfang und Losgrösse voneinander abhängig gemacht. Die Pläne wurden so angelegt, dass sich der relative Stichprobenumfang mit steigender Losgrösse verkleinert. Gleichzeitig werden Stichprobenumfänge für verschiedene Prüfschärfen angegeben (Inspection Level).

*Beurteilung der Stichproben*

Bei der messenden Prüfung gilt es also, aus den gewonnenen Kenngrössen der Stichprobe,  $\bar{x}_s$  und  $s$  bzw.  $\bar{x}$  und  $\sigma$ , auf dem Zustand der Grundgesamtheit (Los) zu schliessen, bzw. einen Vergleich mit der vereinbarten Qualität anzustellen.

Die nachfolgenden Bilder zeigen den Ausschussanteil eines Loses bei verschiedener Lage des Mittelwertes und gleichem  $s$  bzw.  $\sigma$ , bzw. den Ausschussanteil eines Loses bei gleicher Lage des Mittelwertes, aber verschiedenem  $s$  bzw.  $\sigma$ .

Der Ausschussanteil ist also abhängig von der relativen Lage des Mittelwertes und von  $s$  bzw.  $\sigma$ .

Das Beurteilungsverfahren beruht nun darauf, die Abweichung zwischen dem gefundenen Mittelwert und der Spezifikationslimite in Einheiten der Standardabweichung auszudrücken (verschiedene Pläne für bekannte oder unbekannte Standardabweichung).

Für den Stichprobenmittelwert  $\bar{x}$ , die Spezifikationslimite  $L$  und die Standardabweichung  $\sigma$  lässt sich nun ein Qualitätsfaktor  $k'$  wie folgt berechnen:

*Tabelle 1*

für untere Limite	für obere Limite	
$k' = (\bar{x} - L)/\sigma$	$k' = (L - \bar{x})/\sigma$	( $\sigma$ bekannt) bzw.
$k' = (\bar{x} - L)/s$	$k' = (L - \bar{x})/s$	( $\sigma$ unbekannt).

Der so errechnete Qualitätsfaktor  $k'$  wird nun mit dem Beurteilungsfaktor  $k$  verglichen und es gilt:

– die Sendung entspricht der vereinbarten Qualität und wird deshalb angenommen, wenn

$$k' > k$$

– die Sendung entspricht nicht der vereinbarten Qualität, sie wird zurückgewiesen, wenn

$$k' < k$$

Der hier beschriebene Plan bezieht sich auf sogenannte einfache Spezifikationslimiten (obere Grenze oder untere Grenze). Entsprechende Pläne liegen auch für doppelte Spezifikationslimiten (obere und untere Grenze) vor.

Entscheidend für die Beurteilung eines Qualitätsmerkmals ist – entsprechend den Gesetzen der Normalverteilung – die Lage des Losmittelwertes relativ zur Spezifikationslimite sowie die Form der Verteilung, bestimmt durch  $s$  bzw.  $\sigma$ .

Die Tabellen für Stichprobenpläne (z. B. Military Standard 414) beinhalten nun alle Angaben die notwendig sind, um einerseits die Operationscharakteristik zu kennen und den Stichprobenumfang zu bestimmen, andererseits um die damit verbundenen Risiken abzuschätzen.

Es lag mir daran, Ihnen zu zeigen, dass mit Ausnahme einer 100%-Prüfung die Qualität nie vollumfänglich



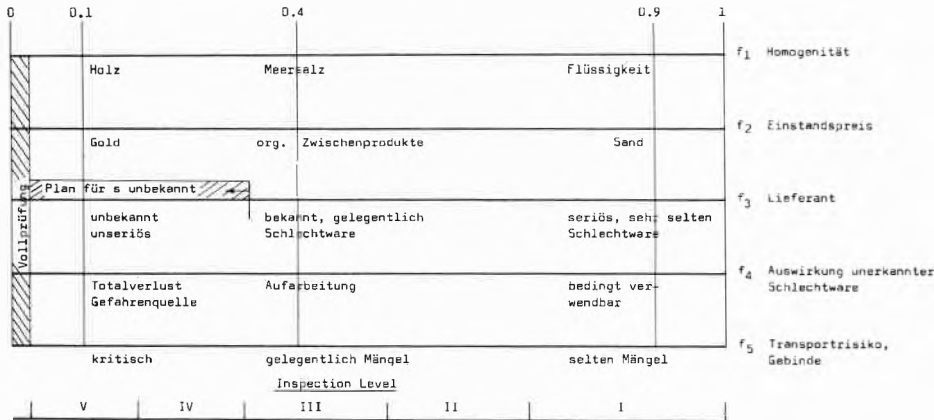


Abb. 4: Diagramm zur Rohstoffbewertung

Die im Schema aufgenommenen «Schlüsselwörter» bei den Skalenteilen 0,1, 0,4 und 0,9 stellen rein qualitative, allgemeine Begriffe dar. Die mittlere Skalenlage wird bei 0,4 (nicht bei 0,5) angesetzt, um eine Verschärfung des Einstufungsprozedere zu erreichen. Die Einstufung soll im Gespräch erfolgen und mit einer gewissen Grosszügigkeit vorgenommen werden. Das Resultat (Inspection Level) stellt nur eine Standortsbestimmung für das nachfolgende Gespräch über die Parameter  $n, k, AQL, LTPD, \alpha, \beta$  dar.

In Abb. 4 sind die fünf verschiedenen Kriterien graphisch dargestellt. Der Einfachheit halber wurden für die Skalenwerte 0,1, 0,4 und 0,9 Schlüsselbegriffe zugeordnet, die eine Einstufung eines Rohstoffes erleichtern. Ebenfalls wurde in den Skalenbereichen zwischen 0 und 0,025 eine Zone der Vollprüfung ausgeschieden. Das wichtigste Kriterium, die Homogenität, soll doppelt bewertet werden. Dazu wird das geometrische Mittel zur Bestimmung des «Desirability Coefficient» wie folgt gebildet:

$$DC = \sqrt[6]{f_1^2 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot f_4 \cdot f_5}$$

In Tabelle 2 wird nun ein Auszug einer auf Grund der Richtlinien nach Military Standard abgeleiteten Pläne dargestellt. Mit der Einstufung ist es somit möglich, einen Einstieg als Diskussionsbasis für die zu wählenden Planparameter zu erhalten.

Ich komme nun zum zweiten Punkt:

*Ausschussprozentsatz, Rework, Qualitätsregelstrecke*

Wir wollen nun die Qualitätskontrolle in einem Fabrikationswerk als Funktion betrachten. Es ist wie eingangs beschrieben ihre Aufgabe, durch die direkte Prozesskontrolle und die Endproduktkontrolle eine Siebfunktion auszuüben, d. h. sie soll gute und schlechte Ware unterscheiden können.

Dies erfolgt wiederum nach den Prinzipien der Stichprobenbemusterung, was bedeutet, dass die Qualitätskontrolle gute Ware auch zurückweisen kann und auch schlechte Ware als gute erkennt bzw. durchlässt.

Ein Herstellerwerk ist nun interessiert, nach Möglichkeit nur in sehr seltenen Fällen Beanstandungen zu haben. Dies kann dadurch erreicht werden, dass die Herstellung auf dem halben AQL-Wert (gemäss Vereinbarung) basiert.

Die Abb. 5 soll diese Siebfunktion darstellen.

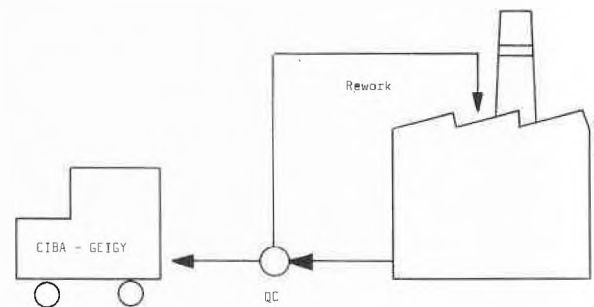


Abb. 5

Definitionsgemäss aber lässt sich auf Grund der Streuung der Fabrikation bzw. der Produktequalität der Reworkanteil berechnen. Durch die Risiken  $\alpha$  und  $\beta$  aber wird die Qualitätskontrolle nie den berechneten Reworkanteil erkennen können, d. h. ihre Siebfunktion ist nicht 100%ig. Abb. 6 zeigt den praktischen Sachverhalt.

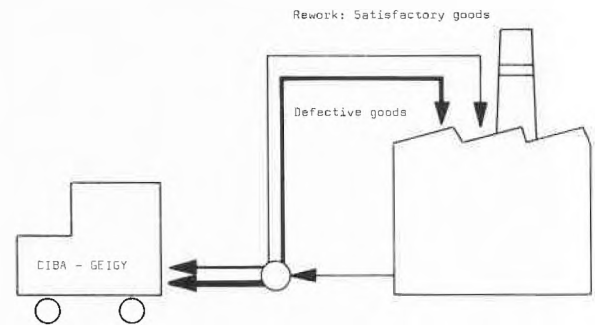


Abb. 6

Will man nun den Rework- oder Ausschussprozentsatz optimieren, so steht man grob gesehen einer Funktion der folgenden Form gegenüber:

Rework =  $f$  (Lagerbestand, Nachfrage, Anlagenauslastung, Rezeptur WP, Qualitätsdifferenz verursacht durch Transport und Lagerung etc.).

Mit anderen Worten: Je nach Nachfrage, Lagersituation und Anlagenauslastung kann sich der Hersteller mehr oder weniger Rework leisten. Will er den Reworkanteil senken, so hat er seinen Sollwert mehr von der Spezifikationslimite weg zu legen und verkauft effektiv zu gute Ware; andernfalls kann er die effektive Qualitätslage nahe an die Spezifikationslimite legen, wenn er genügend Kapazität für Reworkarbeiten hat. Damit komme ich zum letzten Punkt:

**Qualitätskonfliktsituation**

Die Qualitätsspezifikationen von Formulierungen setzen sich grundsätzlich aus drei messbaren Kriterien zusammen:

- chemische Zusammensetzung der Wirksubstanz,
- Gehalt an Wirksubstanz (-en),
- physikalische Qualität.

Kritisch dabei ist vor allem die Wechselwirkung zwischen dem Wirkstoffgehalt und den die physikalische Qualität beeinflussenden Zuschlagstoffen (Dispergatoren, oberflächenaktive Träger etc.).

Diese Wechselwirkung ist um so kritischer, je höher der Wirkstoffgehalt der Formulierung spezifiziert ist. Schreibt beispielsweise eine Rezeptur vor:

- mindestens 80% Wirksubstanz
- 5% Dispergatoren
- 15% oberflächenaktive Träger

so wird allein durch die Verkaufsgarantie «mindestens 80% Wirksubstanz» die Rezeptur verletzt, weil sich der Sollwert bezüglich Wirkstoffgehalt in Einheiten der Standardabweichung vom Spezifikationsgrenzwert entfernt befinden muss.

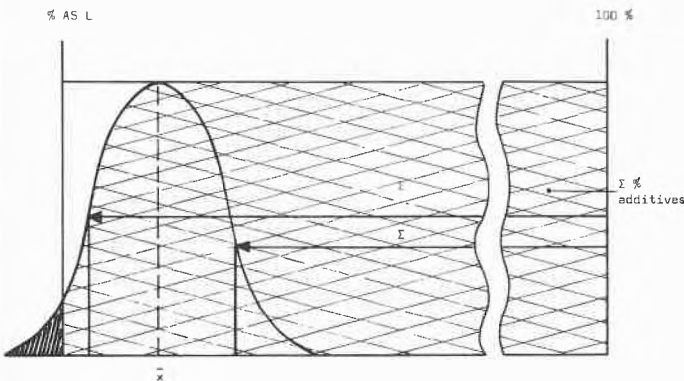


Abb. 7

Allein die ständige Beherrschung der Streuung als ganzes bereitet grosse Schwierigkeiten, setzt sie sich doch insbesondere bei kontinuierlichen Fabrikationsanlagen aus verschiedenen Komponenten zusammen:

- Streuung bzw. Inhomogenität des Analysenmusters
- Streuung innerhalb einer Verkaufspackung
- Streuung innerhalb eines Fabrikationsloses
- Streuung zwischen den Fabrikationslosen (im Lager)

Es lässt sich leicht zeigen, dass das theoretische Optimum bezüglich der Rezeptur einer Formulierung einen Ausschussprozentatz von 50%, beurteilt am Wirkstoffgehalt, verursacht.

Dieser Ausschuss- bzw. Rework-Prozentatz ist wohl kaum ökonomisch zu verantworten; man hat deshalb den typisch schweizerischen Weg einer Kompromisslösung zu gehen.

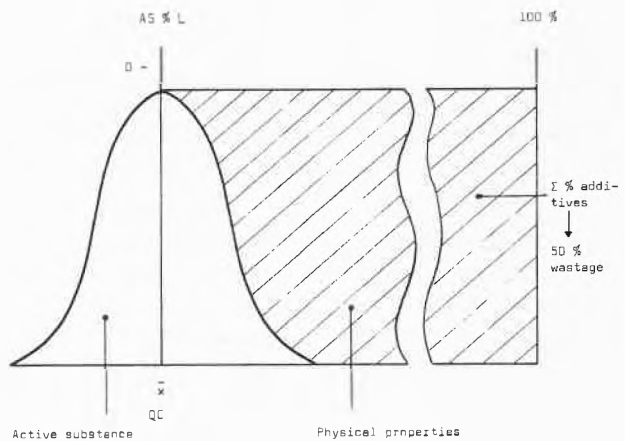


Abb. 8

Es lag mir daran, einige Probleme moderner Qualitätskontrolle aufzuzeigen. Probleme, die meist statistisch erfasst und gelöst werden können, die aber in der Praxis noch zu wenig Beachtung finden.

Schlüsselfertige und ausgereifte Qualitätskontrollsysteme kennt man insbesondere auf den Gebieten Elektronik und Maschinenbau.

Besonders in der chemischen Industrie aber sind die Probleme je nach Technologie der Prozessführung weit komplizierter.

Das Qualitätsbewusstsein, der Qualitätsgedanke und die Beherrschung der Fabrikation war von jeher eine Zielsetzung der Chemie, ein Rezeptbuch aber für eine einheitliche Qualitätskontrolle existiert nicht.

Wenn ich Sie überzeugen konnte, dass es

- keine Fabrikation ohne Ausschuss,
- keine Qualitätskontrolle ohne Risiken

gibt, und wenn Sie auch zum Schluss gekommen sind, dass

- Qualitätskontrolle eine Vereinbarung zwischen Kunde und Lieferant bedingt,

- und dass ausgeklügelte Analysenverfahren allein noch keine Qualitätskontrolle darstellen können,

dann habe ich das Ziel meines kurzen Referates erreicht.

## Present Applications and Future Trends in Computer Flowsheeting: The Case for Program Interchange and Standardisation



W. R. Johns



L. M. Rose

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich\*

### Summary

This paper describes the principles behind computer flowsheeting, both for steady state and batch processes. After reviewing present usage and costs, it argues that usage would increase if firms would develop programs capable of being exchanged. A description is given of a standard subroutine interface which would enable such exchanges to be possible.

### 1. Introduction

Computer programs used to perform heat and material balance calculations for chemical plant are known as "Computer Flowsheeting Programs". From very simple beginnings, 15 or so years ago, they have now been developed to the stage at which, in some companies, they are central to the whole design effort. Our paper will briefly trace the history of such programs and discuss the reasons why their use is so unevenly spread at the present time. We will forward the view that they should be more widely used and will discuss one of the ways in which such extended use could be brought about.

The next section of the paper defines the structure and characteristics of flowsheeting programs and includes a brief history of their development. Section 3 reviews the extent of the current use of the programs, the areas in which they are applied and the benefits obtained. Section 4 discusses the development and acquisition costs and the last section briefly outlines some ideas on standardisation that may considerably reduce their development cost.

### 2. Computer Flowsheeting

Nowadays computers are widely used to assist in the preparation of material balances and quantities flow-

sheets for chemical processes. The use of such computer methods is known as "Computer Flowsheeting" and the programs used are known as "Flowsheeting Programs". A general purpose flowsheeting program consists of an "executive" plus a library of mathematical models of all items of equipment commonly employed in chemical plant. In use, the engineer supplies the program with data which specifies the manner in which the units are to be connected together, the feed conditions and the operating conditions (temperature, reflux rates etc.). The program then produces, as output, a quantities flowsheet (heat and material balance) together with design and operating data for the process units.

Somewhat different design philosophies are used for steady-state (that is, continuous) and for batch (discontinuous) processes. We therefore discuss the two areas separately.

#### 2.1 Steady-State Flowsheeting

As far as the user is concerned, flowsheeting programs fall between two extreme classes, the "language" type programs and the "data" type programs. In the former type, the user describes the connections between his units in a special-purpose language (similar to FORTRAN or ALGOL, for example). This special-purpose language may also be used to define the numerical data that he needs and even the steps that the program should take to compute the balanced flowsheet and the form that the output should take. On the other hand, in the "data"-type programs, the user completes a set of standard forms which are keypunched onto standard cards. The program then produces an output that conforms to a standard adopted throughout the company's design offices.

Despite the large superficial differences between these program types, their internal structure may be quite similar. In both cases, the programs can be broken down into essentially three parts:

- I An executive program
- II a library of "unit operation models"
- and III a package for handling physical property calculations. (Some of the simpler systems actually omit this part, so that each unit model has to make its own provision for computing vapour-liquid-equilibria etc.)

The executive program organises the calculation such that the relationships defining the various unit sub-routines are computed in a sequence that ensures that a balanced quantities flowsheet is obtained. Each unit operation model consists of a series of steps that, in most systems, enable the outlet flows and conditions to be computed when the physical dimensions operating

\* Dr. W. R. Johns, Polytechnic of Central London, 115 New Cavendish Street, London W 1

Dr. L. M. Rose, Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich, Universitätstrasse 6, CH-8006 Zürich

conditions and inlet flows are given. In a few systems, the unit models can, if desired, compute dimensions, inlet flows etc. given any data sufficient to define the unit completely. The physical properties package contains routines for calculating such properties as vapour pressure which will be required by many of the units. The provision of such a package reduces data preparation and simplifies the unit models; it also ensures that consistent values are used throughout the calculation. In practice it is possible, in a man-year or so, to prepare an executive program and a few simple unit models that are adequate for performing process mass balance calculations without giving any guarantee that units could be built to perform the required duties. Such a program can be very useful in itself, but before it can make a significant impact on the design effort, a more extensive library of unit operation models is required. To provide an adequate system, at least 4 times as much effort is needed to prepare the unit model library, and it is in providing such an adequate library that most of the more modest systems fall down. In building up a library by making use of unit models from various sources, the logic adopted by the executive program is of primary importance. In this paper we are concerned mainly with the provision of a library of unit models so we are not concerned with the external appearance of the programs, but on their internal structure. In fact, the appearance of the program which was discussed earlier, has very little influence on the internal structure and vice-versa.

Table 1: A possible set of subroutines for a flowsheet program

	Simple Models	More detailed Models
Reactors	1) Defined extent of reaction 2) Approach to equilibrium	1) Plug-flow tubular reactor with heat removal 2) CSTR (In fact, much more complete models are used in industries frequently exceeding the flowsheeting executive program in size).
Single-stage mass/heat transfer	3) Isothermal, adiabatic and defined split fraction flash or quench routines. The simplest routines always assume equilibrium and normally assume constant relative volatility (3 models).	3) As simple equilibrium models, but allowing non-ideal liquid mixtures. (Some companies find it necessary to include vapour non-ideality and/or non-equilibrium conditions in the flash).
Multi-stage mass transfer	4) Distillation (short-cut) (Fenske-Underwood-Gilliland or Smoker etc.)  5) Absorption (short-cut) (e.g. Kremser's method)  6) Liquid-liquid extraction (short-cut) (similar to absorption).	4) Fixed geometry, multicomponent non-ideal liquid mixtures and, in some industries, non-ideal vapour mixtures  5) As 4 above. Distillation and absorption frequently modelled by same subroutine  6) Liquid-Liquid Extraction, based on non-ideal liquid mixture correlations (e.g. NRTL equation)
Heat exchange	7) Heat Exchangers (any combination of condensation, vaporisation and sensible heat exchange). Simple "set outlet temperature plus heat balance" units though to approach to equilibrium units.	7) Given physical design specification, computes heat transfer coefficient pressure drops etc. in order to accurately predict outlet conditions.
Compression	8) Compressor model to predict outlet temperature and power required based on outlet pressure given as a data item.	8) More detail: consider physical dimensions of machines and inter-stage cooling. Differentiate machine types (at least positive-displacement and centrifugal).

There are essentially three alternative approaches used in writing flowsheeting executive programs:

- Each unit model is coded as a subroutine that, given inlet flows etc., computes outlet flows.
- Each unit model is represented by a set of equations which the executive manipulates in such a way that it can compute a complete balanced flowsheet and unit specifications given any complete definition of the process under study.
- Each unit model is represented by a subroutine that computes the coefficients of a set of linear equations that provide an approximate representation of the unit. The executive program then solves the linear equations and re-calls the unit models in order to re-compute the coefficients to verify that the approximations are adequate. This procedure is repeated until adequate convergence is achieved.

At the present time, the great majority of systems are of type (a) and are coded in FORTRAN. The predominance is such that we may term such systems conventional systems. Even systems of type (b) are normally able to accommodate "conventional" unit subroutines. The modern tendency in design is to determine the physical design (that is dimensions etc.) of the plant, and then through simulation studies determine its flexibility in meeting the alternative duties that may be required of it, the various feedstocks it may have to deal with etc. The superficial advantages of the types (b) and (c) executives in computing in any mode,

not just as a simulation in which outlet flows are computed from inlets are therefore not so great as was at first believed. In fact, improved methods of coding the unit subroutines will probably maintain the slight advantage in efficiency currently obtained using the conventional approach, and a continuing future for these systems can be seen. We have, therefore, restricted the subsequent discussion to systems which employ unit subroutines whilst not overlooking that a small number (of, nevertheless, important systems) use a completely different approach.

To give an idea of how such a library of unit subroutines could be built up, Table 1 lists some unit operations which would be needed by virtually any conventional flowsheeting system.

### 2.2 Batch-Flowsheeting

In a steady-state process, the manner in which the equipment is sized and connected together effectively determines the manner in which the plant should be operated to meet a given product specification. However, for a batch plant, the operating strategy is more flexible because the plant can be re-connected as part of its normal operating cycle. Such re-connection can be of various levels of complexity, for example:

- a) At the simplest level, if one stage of a process has a long batch time compared to the cycle-time of the rest of the plant, this stage can have several units replicated in parallel. Such units operate out-of-phase with one another and are connected in turn to the succeeding step of the process. In more complex cases, several stages will have units in parallel, and where successive stages have unequal numbers of units, provision to transfer material from any unit in one stage to any unit in the next stage must be made. In some cases intermediate storage is needed to smooth the flow of material between stages.
- b) In slightly more complicated cases it may be possible to use a single unit for more than one stage of a process. Thus, if the batch time on the unit is very short compared to the process cycle time, it may also be used for processing a suitable later stage in the process. Re-connection of the unit between completely different stages of the process is then necessary. The synchronisation of the cycle times is clearly important to ensure that the unit is always free for the appropriate operations.
- c) The above design considerations are farther complicated when the plant is designed to operate in campaigns in order to make several different products. For some of the products, certain stages may not be needed, for others the sequence may be different. In all cases, the engineer must exercise considerable skill to ensure that equipment adequate for each campaign is provided and that the total quantity of equipment installed is not excessive. Batch plants of this type which manufacture a number of products, one at a time, are known as multi-product batch plants.

d) Probably the most complex type of batch plant is the multi-purpose plant which is designed to manufacture a wide variety of products simultaneously. Such a plant is normally run in a sequence of campaigns such that a number of products are made simultaneously in each campaign.

The above discussion clearly demonstrates that batch-plant design is intimately linked with operating strategy. This close relationship is recognized in both manual and computer-aided design methods. Thus, for the majority of relatively simple plants, the established manual design method is to employ bar-charts which are constructed to indicate the times during which each item is occupied by each successive batch.

A variety of computer-aided design methods have been proposed for batch plants having reproducible batch times, a design method similar to that adopted for continuous plant can be employed. Such a method is included in the MULTIBATCH program developed at the ETH Zürich (*Sparrow, Rippin: Computer-aided design of multi-product batch chemical plants, The Chemical Engineer No. 289, Sep. 1974*). For plant having non-reproducible batch times, the manual bar-chart method becomes more difficult to employ so that there is a stronger incentive to turn to computer methods. For such plants, industry has employed discrete-dynamic (Monte-Carlo) methods for the past 10–15 years. This type of computer program can be employed to trace batches through the plant, study bottle-necking problems and identify units that are under-utilised. Such studies can also help to plan operating cycles that reduce peak loads on relatively expensive services (such as refrigeration). Simulation programs find further uses in studies of existing plant operation.

It should be noted that the unit-subroutine specification for a deterministic program (such as MULTIBATCH) or for a discrete-dynamic simulation program is similar. Thus, given the feed quantities and specifications and sufficient other data to define the dimensions and operation of the unit, the subroutine must provide the product specification and processing time. For discrete-dynamic simulation programs, the batch time and/or product specification may include a random element.

In conclusion, we can say that for multi-product plant, the position with regard to batch-flowsheeting is comparable to but less developed than that with regard to steady-state programs. This situation is to be expected because there is less money tied up in individual batch plants so that fewer centres show an interest in them. However, a measure of standardisation of unit models for a seemingly wide range of program types appears possible. This standardisation will have to include consideration of programming language because, to date, no language has established itself for discrete dynamic studies to the extent that FORTRAN has for arithmetic programming. In the authors' opinion, the

first priority for multi-purpose batch-plant is to determine an efficient sequence of campaigns for existing plant, that is the development of a reliable scheduling algorithm for plant operation. Some good heuristic methods have been developed in industry and a more rigorous procedure is being developed at ETH (*A. Mauderli*).

Once it is possible to schedule a multi-purpose batch plant optimally, then the design of these plants can be achieved as a dialogue between the engineer and scheduling algorithm, because methods for plant design must be integrated with the campaign sequence and complete operating strategy.

### 3. Present Use of Flowsheeting Programs

Flowsheeting programs are used by almost all the large oil companies and the engineering contractors concerned with design of oil refining plant. Their design engineers probably each make two computer runs per week with the program. The larger companies involved in designing large tonnage chemical plants now have flowsheeting programs (Monsanto, Uhde, ICI), although the programs may well not be used on such a routine basis. Very few medium or small chemical companies make regular use of such programs.

The chief advantage of a flowsheeting program is that it enables an Engineer to evaluate a process more thoroughly. Thus, in a given time, he can evaluate a greater number of design alternatives and, for each alternative, he can ascertain the consequences of changes in feed specification, product requirements etc. In cases when the market requirements could change widely, the program can be used to evaluate the possibility of modifying operating conditions (feedstocks etc.) to meet such changes or to determine the costs of subsequent modifications that may be needed to meet changing market requirements. Real cost benefits accrue in that more "robust" plant designs can be selected. Such plants have "design margins" where such margins are most beneficial and save capital where the presence of such margins would offer no improvement in the guarantee of meeting performance. The more robust plants are better able to meet foreseeable changes in an economic fashion.

Superficially it may seem that significant savings in design office costs could be made. However, such savings are rarely achieved because the design is, almost inevitably, evaluated in greater depth. The Engineer's job is, of course, made more satisfying in that a greater proportion of his energy can be devoted to creating the process design and less in tedious soul-destroying tasks such as collecting data, changing units and dimensions, and making and checking time-consuming hand calculations.

### 4. Flowsheeting Program Costs

A complete, well integrated flowsheeting system may cost 50 man years' effort. It therefore requires a large and well managed design activity to embark on the writing of such a system. The petroleum companies have the largest engineering loads, and also the simplest systems, and so it is understandable that they were the first to employ flowsheeting. Large tonnage chemical companies applied the programmes later, both because their engineering loads were less and because their problems are computationally more difficult and diverse than the oil industry's.

Medium and small sized companies can also benefit from "more robust" designs but their engineering loads are such that they can probably never justify writing their own system. Thus, they have to consider alternative methods of gaining access to such programs. The three most obvious alternatives are:

a) Use a Bureau Program (e.g. CONCEPT, PACER etc.)

Any program developed elsewhere is unlikely to be immediately useful to a firm and with bureau programs the possibility of making modifications is extremely limited. Secondly, it involves working with persons outside the firm, which can introduce security and payment problems. Many of the bureau programs are relatively weak on the engineering aspects. It does, however, involve minimum commitment of time and investment.

b) Purchase an Existing Program (e.g. PACER FLOW-PACK)

A sum of the order of 100,000 to 200,000 sFr. gives a company immediate access to a reliable, well tested system. The program, however, must be backed up by a small group devoted entirely to the development and maintenance of the program and the training of the users. Any purchased program is unlikely to be adequate for a company to use directly because of their specialised equipment and design methods – but at least (c.f. bureau programs) modifications can be made. Be they only addition of extra unit subroutines and of physical property data for further components, such modifications are almost inevitable.

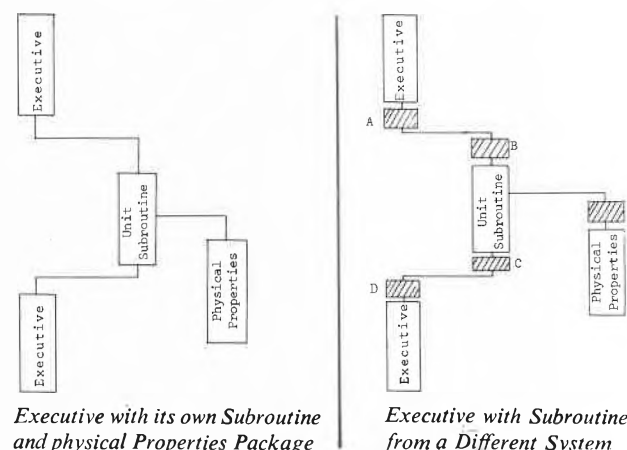
c) Develop Programs in a Co-Operative Way

Medium-sized firms with similar interest could share the programming load by each producing only a part of the total unit subroutines required. Each firm could have its own custom-built executive, if required, at only a fraction of the cost of a custom-built total program. This presupposes that the subroutine writing could be clearly standardised so that exchange is possible. The disadvantage with this proposal is that the programming would be, to some extent, repeating work that could be purchased, and which may well have been done elsewhere by more experienced people.

### 5. Proposals for Standard Interface for Interchanging Unit Subroutines

A study of a number of flowsheeting programs showed that it was possible to propose a standard subroutine interface which enables free interchange of unit subroutines between most executives (Johns and Rose, Symposium proceedings 'Computers in the Design and Erection of Chemical Plant' Karlovy Vary 1975, page 251). The proposed standard is based on standard argument lists for calling unit subroutines and physical property calculation routines. In this way, a maximum of only 5 simple conversion routines are needed to employ any executive with a unit subroutine from any source. The location of these subroutines is indicated in Fig. 1. In the figure, it should be noted that the conversion routines need be written only once; they can then be used by every unit subroutine. Further notice that routine E is likely to be conveniently divided into two parts, E1 "subroutine-convention to standard", and E2 "standard to executive-convention". In transferring a routine from one executive to another, the appropriate routines B, C and E1 must also be supplied. Of course, if the executive is originally written to conform to the standard routines A, D and E2 can be omitted and, similarly, for unit subroutines written according to the Standard B, C and E1 can be omitted. The standard interface has been used to convert FLOWPACK routines for the UNICORN flowsheeting program, and other off-line unit operation pro-

grams have been successfully converted into unit subroutines. To stimulate a more widespread adoption of such a standard, we are currently attempting to collect together a reasonably extensive routine library at ETHZ.



- A-E are conversion subroutines: -
- A and D "Executive to Standard" conversion and reverse
  - B and C "Standard to Subroutine" conversion and reverse
  - E "Standard-to-Physical Properties-Package" conversion.

Fig. 1: Conversion of a flowsheeting system to the standard interface.

### 35. Promotionsfeier an der ETH Zürich

An dieser Promotionsfeier erhielten über hundert neue Doktoren, die zum Teil durch Familienangehörige vertreten waren, aus der Hand von Rektor *Heinrich Zollinger* ihre Promotionsurkunde. Von den insgesamt 143 Promovierten gehörten 40 zur Abteilung für Naturwissenschaften, 33 zur Mathematik und Physik und 30 zur Chemie, während die übrigen Abteilungen mit kleineren Zahlen vertreten waren. In seiner Begrüßungsansprache unterstrich Rektor *Zollinger* die Notwendigkeit des Kontaktes mit den Geistes- und Sozialwissenschaften, um einer Überbewertung der Natur- und Ingenieurwissenschaften zu entgegenen.

Dr. *Brian Vickers*, Professor für englische Sprache und Literatur, sprach über «Ausbildung und Weiterbildung». Ausbildung bedeute nicht das passive Aneignen von Wissen, sondern «die kulturelle Erziehung des Individuums als etwas Einzigartigem». Er

zitierte dazu *Francis Bacon*, *John Henry Newman* und *Samuel Johnson*, die alle für die Weiterentwicklung des Geistes durch ständiges Lernen plädierten. Die Idee der «Education permanente» war bereits diesen Autoren eine Selbstverständlichkeit, ebenso wie sie in der Hochschule keine Berufsschule, sondern die Vermittlerin einer umfassenden Allgemeinbildung sahen.

Ohne dauernde Fortbildung des Denkvermögens bestehe die Gefahr, in überholten Denkmodellen steckenzubleiben – nichts sei schädlicher für Gesellschaft, Politik und Erziehung. Professor *Vickers* beantwortete die anfangs gestellte Frage, wann denn die Ausbildung zu Ende sei, folgerichtig mit «niemals». Diese Feststellung sei nicht einzig an Studenten gerichtet, die Hochschulen und ihre Professoren hätten nicht zu glauben, dass sie alles wüssten und gegenüber Kritik immun seien. *PLK.*

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

*Robert Good*, dipl. Chem. HTL, Aubrigstrasse 13, 8804 Au  
*Josef Hübscher*, dipl. Chem. HTL, Dufourstrasse 7, 4000 Basel  
*Richard Neidlin*, Prof. Dr., Direktor des Pharmazeutisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

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

## Chronik

### Prof. Dr. Cyril A. Grob zum 60. Geburtstag



Am 12. März 1977 begeht Professor *Cyril A. Grob* seinen 60. Geburtstag. Er wurde in London als Sohn schweizerischer Eltern geboren. Nach ersten Schuljahren in England absolvierte er die Mittelschule in Zürich und studierte Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, wo er im Jahre 1942 bei Professor *L. Ruzicka* mit einer Arbeit über «künstliche Antigene der Steroidreihe» promovierte. Nach dem Studienabschluss zog er nach Basel, wo er als Mitarbeiter von Professor *T. Reichstein* zunächst am pharmazeutischen und dann ab 1947 am organisch-chemischen Institut tätig war. Dort habilitierte er sich im Jahre 1947. Im Jahre 1951 erfolgte seine Beförderung zum ausserordentlichen Professor und im Jahre 1954 zum persönlichen Ordinarius. 1960 wurde er zum Vorsteher des Instituts für organische Chemie der Universität Basel gewählt.

Der schweizerischen Tradition der vierziger Jahre folgend, beschäftigte sich Professor Grob zunächst vorwiegend mit Problemen aus der Naturstoffchemie. Biotin und Sphingosin, aber auch Lysergsäure und das Stereoidskelett, waren Ziele seiner damaligen synthetischen Arbeiten. Früh schon zeigte sich jedoch sein grosses Interesse an den Grundlagen der organischen Chemie. In seinem Suchen nach einem tieferen Verständnis chemischer Reaktionsabläufe erhielt er entscheidende Impulse während eines durch die Rockefeller-Stiftung ermöglichten Studienaufenthaltes an der UCLA bei Professor *S. Winstein* im Jahre 1950/51. Dieser Aufenthalt hat ihm neben zahlreichen wertvollen wissenschaftlichen Kontakten auch bleibende persönliche Freundschaften vermit-

telt. Er veranlasste ihn, sich in der Folge fast ausschliesslich mit Problemen der allgemeinen organischen Chemie, vor allem mit Fragen des Zusammenhangs zwischen Struktur und Reaktivität organischer Verbindungen zu befassen.

Eine Studie über die Spaltung von 1,4-Dibromiden zu Olefinen mit Zink führte 1956 zum Erkennen der heterolytischen Fragmentierung als allgemeinem Reaktionstyp in der organischen Chemie. In zahlreichen Arbeiten sind die Grundmechanismen und die Stereochemie der Fragmentierungsreaktion untersucht und aufgeklärt worden. Im Zusammenhang mit diesen Studien wurden 1964 erstmals Vinylkationen als kurzlebige Zwischenprodukte postuliert und dann nachgewiesen. Als gelegentliche Konkurrenzreaktion zur Fragmentierung wurde eine durch Nachbargruppen induzierte 1,2-Eliminierung aufgefunden. Die Beschäftigung mit der sogenannten Beckmann-Reaktion zweiter Art, welche sich als ein Beispiel einer Fragmentierung erwies, führte zur Aufklärung des Mechanismus der zwar längst bekannten aber kontroversen Beckmann-Umlagerung. Ein weiteres, lange Zeit umstrittenes Problem, dessen Klärung vor kurzem geglückt ist, betrifft den Mechanismus der Cyclopropylcarbinyl-Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerung. Neuerdings konnte überdies gezeigt werden, dass bei der nucleophilen Substitution am tertiären Kohlenstoff, welche normalerweise über ein Ionenpaar verläuft, auch ein biomolekularer Verdrängungsmechanismus in Erscheinung treten kann.

Das Studium der Natur des induktiven Effekts hat den Jubilaren über eine längere Zeitspanne hin immer wieder beschäftigt. So konnte bereits in den fünfziger Jahren gezeigt werden, dass das Feldmodell zur Beschreibung polarer Substituenteneffekte besser geeignet ist als das induktive (Ketten-) Modell. Die Wiederaufnahme dieser Untersuchungen in neuerer Zeit hat zur Definition neuer polarer Substituentenkonstanten geführt. Hierbei wurde klar, dass polare Effekte von der Natur der beobachteten Reaktion abhängen und sich somit nicht durch einen einzigen Satz von Substituentenkonstanten wiedergeben lassen. Überdies zeigte sich, dass ein kontinuierlicher Übergang besteht vom rein induktiven Effekt einer Atomgruppe zur Hyperkonjugation, der im Extremfall zur heterolytischen Fragmentierung führt. Damit konnte eine verbindende Brücke zwischen zwei, während langer Zeit als verschieden betrachteten Arbeitsgebieten geschlagen werden.

Professor Grob hat sich zu einem Zeitpunkt dem Studium reaktionsmechanistischer Probleme zugewandt, als dieses Gebiet noch neu und in der Schweiz so gut wie unberührt war. Er hat damit für diesen Zweig der organischen Chemie in unserm Lande eine echte Entwicklungsarbeit geleistet. Als Lehrer hat er es verstanden, durch seinen klaren und präzisen Vortrag und durch seine ruhige und sachliche Argumentation bei seinen Studenten und Hörern das Interesse für die Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in der organischen Chemie zu wecken und nachhaltig zu fördern. Als Forscher hat er durch die Ergebnisse seiner Untersuchungen grundlegende Beiträge zum Verständnis der organischen Chemie geliefert.

Ehemalige Schüler, Mitarbeiter und Kollegen gratulieren dem Jubilar zu seinem 60. Geburtstag und wünschen ihm gute Gesundheit sowie weiterhin Genugtuung und Anerkennung in seinem Wirken.

P. S.

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und die Redaktion der CHIMIA schliessen sich diesen Glückwünschen an, ist doch Professor Grob seit Jahren nicht nur Mitglied des Verbandes, sondern auch des Stabes der «Beratenden, wissenschaftlichen Mitarbeiter» der CHIMIA.

H. N.

## Ernennungen – Beförderungen

*Universität Lausanne.* Privatdozent Dr. Curt Wenstrup, Institut de chimie organique, wurde zum ordentlichen Professor für organische Chemie an der Universität von Marburg ernannt.

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.* Professor Dr. Dieter Seebach, zurzeit Direktor des Instituts für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität von Giessen, wurde vom Bundesrat an das Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule gewählt. Professor Seebach wird sein Amt als Nachfolger von Professor Vladimir Prelog auf anfangs Wintersemester 1977/78 antreten. Es sei hier auf den Vortrag über «Neue Schwefel-Organische Chemie» hingewiesen, den Professor Seebach im Rahmen unseres *International Workshop on Modern Synthetic Methods 1976* in Interlaken vom 23. und 24. September 1976 gehalten hat. Der in CHIMIA 30 (1976) Nr. 11, Seite 510, abgedruckte Bericht über diese Veranstaltung brachte auch ein Bild und einen kurzen Lebenslauf von Professor Seebach. Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und die Redaktion der CHIMIA gratulieren ihm an dieser Stelle zu seiner Berufung. – Die ausserordentlichen Professoren Dr. Alfred Bauder und Dr. Richard R. Ernst wurden zu ordentlichen Professoren für physikalische Chemie befördert.

## Gestorben

*Universität Zürich.* Wie bereits im Januar-Heft der CHIMIA gemeldet, ist Professor Dr. Hans Schmid, Ordinarius für organische Chemie an der Universität Zürich, am 19. Dezember 1976 gestorben.



Am 24. 3. 77 hätte ich für die CHIMIA eine Glückwunschkarte anlässlich des 60. Geburtstages von Herrn Professor Hans Schmid verfassen sollen. Mit grösster Freude hatte ich diese Pflicht angenommen, aber das unbarmherzige Schicksal will, dass sich diese angenehme Pflicht in eine schmerzliche umwandelt. Hans Schmid hat uns plötzlich am 19. Dezember verlassen und anstatt den Jubilar zu feiern, bedauern heute Kollegen, Mitarbeiter und Studenten seinen Hinschied.

Hans Schmid ist im Kanton Aargau geboren, übersiedelte aber bald mit seinen Eltern nach Wien, wo er Primarschule, Gymnasium und Universität besuchte. Er doktorierte dort 1939–1941 unter der Leitung von Professor Ernst Späth über «Natürliche Cumarine und das Aldol». Nach dem Tod seines Vaters kam die Familie Schmid in die Schweiz zurück, und Hans Schmid erhielt eine Assistentenstelle bei Paul Karrer am Chemischen Institut der Universität Zürich. 1945 war er bereits Privatdozent. 1947 erfolgte seine Ernennung zum Extraordinarius für organische Chemie, und er wurde dadurch mit 30 Jahren der jüngste Universitätsprofessor der Schweiz. Die Beförderung zum Ordinarius und die Übernahme der Leitung des Organisch-chemischen Institutes, als Nachfolger von Professor Paul Karrer, erfolgte 1959. Unter seiner Führung wurde innerhalb von 17 Jahren das Institut modernisiert, vergrössert und erweitert, so dass es heute mit zu den besten zählt. Seine über 400 wissenschaftlichen Publikationen haben ihn in Fachkreisen weltweit bekanntgemacht. Sie be-

fassen sich im wesentlichen mit der Chemie der Pflanzen- und Insekteninhaltsstoffe, photochemischen Untersuchungen und mechanistischen Studien. Dank seinem wachen Sinn für neue Methoden und Arbeitsrichtungen in der Chemie hielt er spannende und didaktisch hervorragende Vorlesungen. Als Anerkennung für seine wissenschaftliche Tätigkeit erhielt er 1946 den Werner-Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 1968 erfolgte seine Ernennung zum Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher, Leopoldina, und 1974 verlieh ihm die Universität Fribourg den Ehrendoktor. Er präsierte die Schweizerische Chemische Gesellschaft von 1970–1972 und hatte seit Mai 1972 das Präsidium des Schweizerischen Komitees für Chemie inne.

Ich möchte diesen Nachruf nicht beenden, ohne seine menschlichen Qualitäten hervorzuheben. Sei es gegenüber Freunden, Kollegen, Mitarbeitern oder Studenten – stets hatte er Verständnis und half, wo es nötig war. Als 1956 die Ungarn und 1968 tschechische Studenten ihr Land verlassen mussten, setzte er sich ganz besonders intensiv für sie ein.

Dafür, dass er uns unermüdlich Anregungen, Hilfe und Unterstützung gab, dass er die Chemie bereicherte und uns in seiner Menschlichkeit stets verständnisvoll begegnete, wird er für uns unvergessen bleiben. Seine unzähligen Freunde, Kollegen und Mitarbeiter werden sein Andenken stets in Ehren halten.

M. Visconti

Professor Hans Schmid war nicht nur Mitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, sondern seit 1961 auch «Beratender wissenschaftlicher Mitarbeiter» der Redaktion der CHIMIA. In der letztgenannten Funktion hat er als Begutachter der Zeitschrift sehr wertvolle Hilfe geleistet. Der Vorstand des Verbandes und die Redaktion der CHIMIA sind ihm zu grossem Dank verpflichtet.

H. N.

## Veranstaltungen

### Inland

*Chemische Gesellschaft Fribourg.* 1. März 1977: PD Dr. H. B. Bürgi (Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich), Reaktionswege: Vergleich von Kristallstrukturdaten mit quantenmechanischen Resultaten (um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg).

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 23. Februar 1976: Professor Dr. H. Gerischer (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin), Elektrochemische Systeme zur Nutzung der Sonnenenergie (um 17.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes [Altbau] der ETH Zürich).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 17. Februar 1976: Dr. E. Mohn (zur Zeit Tegimenta AG, Rotkreuz), Ein ladungsfreies elektrographisches Verfahren zur Wiedergabe von Farbbildern ab Diapositiven (um 17.15 Uhr im Hörsaal F82, Clausiusstrasse 25).

### Ausland

#### Groupe de chimie hétérocyclique

La deuxième réunion scientifique du Groupe de Chimie Hétérocyclique aura lieu à Lille les 28, 29 et 30 Septembre 1977. Il est prévu une douzaine de conférences plénières et des communications sous forme de posters.

Le nombre de participants devant être limité, afin de permettre des contacts scientifiques plus fructueux, les personnes intéressées sont priées d'envoyer une demande de préinscription avant le 15 Mars 1977 à R. Jacquier, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier Cédex.

## 5. Kunststoffkolloquium

Vom 2. bis 4. März 1977 findet das 5. Kunststoffkolloquium in Stuttgart statt. Auskünfte erteilt das Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 32, D-7000 Stuttgart 80. Telefon: 0711/784-2667, Telex: 07-7255764 mpa

## Sicherheitstechnische Probleme an Arbeitsmaschinen in der chemischen Industrie

Dieses Rahmenthema umreißt den Vortragskatalog für das nunmehr 5. Internationale Kolloquium am 17. 5. 1977 in Bukarest/Rumänien.

Dieses Kolloquium ist eingegliedert in den Rahmen des VIII. IVSS-Weltkongresses und wird veranstaltet von der Internationalen Sektion der IVSS für die Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten in der chemischen Industrie.

Vorgetragen und diskutiert werden neueste Erkenntnisse der Ergonomie, der sicherheitstechnischen Gestaltung, mess- und regeltechnische Schutzmassnahmen, berührungslos wirkende Schutzeinrichtungen an Arbeitsmaschinen der chemischen Grundindustrie, der Gummi- und Lackindustrie und für die Kunststoffverarbeitung. Ebenso wird die Sicherheitsproblematik moderner Faserbandstrassen, Trockner und Granulatoren behandelt.

Interessenten an diesem Kolloquium können unter dieser Adresse nähere Informationen anfordern:

Internationale Sektion der IVSS für die Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten in der chemischen Industrie, Postfach 10 14 80, D-6900 Heidelberg 1, Telefon: 06221/5231.

## Buchbesprechungen

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage.

Teil 7; Band 28: Borverbindungen: Boroxide, Borsäuren, Borate. Redakteure: *K. Niedenzu* und *K.-C. Buschbeck*. XX + 237 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 495,-.

Teil 7 ist im wesentlichen der Borsäure und ihren Verbindungen gewidmet. Der Band beginnt mit einer knappen Übersicht über die natürlich vorkommenden Bor-Verbindungen. Nach kurzen Abschnitten über Boroxide und Metaborsäure folgt ein etwas längeres Kapitel über die wässrige Chemie der Orthoborsäure, wo speziell schwedische Forscher aus der Schule von L. G. Sillén wesentliche Kenntnisse beigetragen haben. Fesselnd ist der Abschnitt über die Kristallchemie der hydratisierten Borate: Die Mannigfaltigkeit der Strukturen übertrifft die Silikatchemie bei weitem. Der Hauptteil des Buches resümiert die wasserfreien Metallborate bzw. die «Chemie der Boraxperle». Der Band ist wiederum vorzüglich abgefasst. Wenn sich auch dann und wann Ungereimtes findet, dann ist dies bloss ein Indiz dafür, dass es in diesem Bereich noch viel zu erforschen gibt.

Ergänzungswerk Band 33: Borverbindungen, Teil 8: Das Tetrahydroborat-Ion und Derivate. *Mrinal K. Das* et al., 15 Fig. XXII, 220 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976, Gebunden DM 457,-.

Teil 8 beginnt mit dem  $\text{BH}_4^-$ -Anion und den wichtigsten Metallhydroboraten (soweit sie nicht unter den entsprechenden Elementen besprochen wurden). In fünf anschließenden – englisch verfassten Abschnitten – werden Halogenhydroborat-Ionen (speziell  $\text{H}_2\text{BCN}^-$ ), Oxyhydroborat-, Oxyhalogenborat-, Hydroorganylborat- und Halogenorganylborat-Ionen sehr übersichtlich dargestellt. Die beiden folgenden Kapitel behandeln mit Oxoliganden Verbindungen, die sachlich eher als Derivate der Borsäure (Teil 7) aufzufassen sind. Der Band schliesst mit Oxyorganylborat-, Aminoborat- und Tetraorganylborat-Ionen.

Ergänzungswerk Band 34: Borverbindungen, Teil 9: Bor-Halogen-Verbindungen, Teil 1. XVIII + 332 Seiten. Redakteure: *K. Niedenzu* et al., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 667,-.

Teil 9 beginnt mit partiell halogenierten Derivaten von  $\text{BH}_3$ . Die Verbindungen  $\text{BHX}_2$  sind bekannt; sie sind aber grundsätzlich instabil in bezug auf den Zerfall in  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{BX}_3$ . Eine gewisse Stabilisierung dieser Lewis-Säuren lässt sich durch Einwirkung von Lewis-Basen erreichen. Die Verbindungen  $\text{BH}_2\text{X}$  wurden bisher nicht rein erhalten; dagegen kennt man auch hier einige Äther-Addukte. Es folgen kurze Abschnitte über Halogendiborane und Oxyhalogenborane. Der Hauptteil des Bandes ist den Organylhalogenboranen gewidmet. Kapitel 4 bringt eine allgemeine Übersicht mit einer Synopsis der verschiedenen Darstellungsmethoden. Die anschließenden Kapitel besprechen Organylidihalogenborane und Diorganylhalogenborane.

*P. Schindler*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Seltenerdelemente, Teil B: Die Elemente, Lieferung 1: Sc, Y, La und Lanthanide. Hauptredaktor: *H. K. Kugler*. XVI + 184 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 382,-.

Der vorliegende Band B1 beginnt mit einem kurzen Kapitel, das der Geschichte des Promethiums gewidmet ist. Die Geschichte der übrigen Seltenerdelemente wurde bereits im 1938 erschienenen Band A1 «Seltene Erden» behandelt.

Das zweite Kapitel besteht aus einer kurzen Zusammenstellung der Atomgewichte und Isotopenhäufigkeiten. Kapitel 3 «Comparison of Properties of Atoms and Ions along the Lanthanide Series» wurde von *C. K. Jørgensen* in englischer Sprache abgefasst und enthält eine Reihe äusserst wertvoller Vergleiche physikalischer Eigenschaften der Seltenerd-Atome und -Ionen. Im umfangreichsten Kapitel wird die präparative und technische Abtrennung der Elemente aus den Rohstoffen abgehandelt. Die Literatur ist bis Ende 1974 ausgewertet.

*H. U. Güdel*

### DECHEMA-Werkstoff-Tabellen «Chemische Beständigkeit»

3. Bearbeitung, 3. Ergänzungslieferung: *Atmosphäre, Chlorwasserstoff*. Herausgegeben im Auftrag der DECHEMA von *D. Behrens*. Verlag Chemie Weinheim 1976. 39 Blätter, gelocht für Ringordner (Stückpreis DM 5,-). Einzelpreis der Tabellen DM 46,80, Abonnementspreis DM 35,10.

Eine Besprechung des Gesamtwerkes, 3. Bearbeitung, erfolgte in *Chimia* 26 (1972) Nr. 8, p. 458.

Die vorliegenden 24 Ergänzungsblätter «Atmosphäre» behandeln die Einwirkungen atmosphärischer Luft sowie der Atmosphärien auf Metalle, Legierungen, metallische Überzüge, organische Werkstoffe und Beschichtungen im praktisch wichtigen Temperaturbereich von  $-60^\circ$  bis  $+60^\circ\text{C}$ . Neben den Angaben über die Beständigkeit der verschiedenen Werkstoffe werden kurz die Einflüsse der verschiedenen Atmosphären sowie die Prüfverfahren (Bewitterung) erörtert. Als Abschluss der Datensammlung sind Handelsnamen und Zusammensetzungen der geprüften Werkstoffe sowie über 360 Literaturhinweise angeführt. Die 15 Blätter «Chlorwasserstoff» sind eine Neuauflage des 1955 erschienenen Blattes «Chlorwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure». Aus praktischen Erwägungen ist das Gebiet jetzt in «Chlorwasserstoff» (gasförmiges HCl) und «Salzsäure» (wässrige Lösung) unterteilt. Die Abschnitte der Blätter «Chlorwasserstoff» über die Beständigkeit metallischer, nichtmetallischer, anorganischer und organischer Werkstoffe sind beibehalten und mit zusammenfassenden Übersichten (Tabellen) zu jedem Abschnitt vervollständigt. Auch hier wird die Zusammenstellung mit mehr als 200 Literaturhinweisen und einer Werkstoffübersicht abgeschlossen.

*F. Aebi*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Perkin-Elmer UV-VIS-Zweistrahlspektrophotometer 551

Das UV-VIS-Zweistrahlspektrophotometer 551, eine Weiterentwicklung des bewährten Spektrophotometers 550, ist ein verhältnisregistrierendes Gitterspektrophotometer. Es ist ausgelegt zum Messen von festen, flüssigen und gasförmigen Proben im Bereich von 315 bis 800 nm, mit dem UV-Zusatz im Bereich von 195 bis 800 nm und mit dem UV-Zusatz und Spezialmultiplifier im Bereich von 195 bis 900 nm.

Das Zweistrahls-Prinzip – in Verbindung mit der stabilen Elektronik – gibt ein ausgezeichnetes Signal/Rausch-Verhältnis und erlaubt dadurch hochempfindliche Messungen über den gesamten Wellenlängenbereich. Automatischer Filterwechsel, Lampenwechsel (wenn das UV-Zubehör installiert ist), Registrierstop am Bereichsende und verschiedene Zeitkonstanten (0,5 und 5 s) geben einen Bedienungskomfort, der in dieser Preisklasse ungewöhnlich ist. Die Messwerte in % T, Extinktion oder in Konzentrationseinheiten werden auf einer grossen, leicht ablesbaren Digitalanzeige angezeigt.

Sechs verschiedene Registriergeschwindigkeiten, die langsamste mit 5 nm/Min zum Registrieren von bandenreichen Spektren und die schnellste mit 480 nm/Min zum Registrieren von Übersichtsspektren in kürzester Zeit sowie vier umschaltbare Spalte (0,4; 1; 2; 4 nm spektrale Spaltbreite), erlauben optimale Anpassung an die Aufgabenstellung.

Ungewöhnlich niedriges Streulicht ( $< 0,1\%$  T bei 220 nm und  $< 0,05\%$  T bei 340 nm) und geringes Rauschen ( $< 0,0004$  E bei 500 nm) garantieren präzise und reproduzierbare photometrische Messungen.

Ein spezieller Schreiber ist nicht erforderlich, jeder Laborschreiber ist verwendbar; ein optimaler Schreiber wird mit dem Spektrophotometer angeboten.

Ein grosses Zubehörprogramm ermöglicht den Einsatz in einem breiten Anwendungsbereich der UV-Spektroskopie:

- Automatische Probenzuführung
- Automatischer Probenwechseltisch
- Enzymrechner
- Digitaldrucker
- Automatischer Nullabgleich
- Zubehör für Ableitungsspektren
- Fünffach Küvettenwechsler, thermostatisierbar und nicht thermostatisierbar
- Langwegküvettenhalter für Rechteck- und Zylinderküvetten

Thermostatisierbarer Einfachküvettenhalter

Elektronisch thermostatisierbare Durchflussküvette

Verschiedene Rechteck-, Zylinder-, Mikro- und Durchflussküvetten für den sichtbaren und ultravioletten Bereich

Zusatz für zyklisches Registrieren

X-Y-Schreiberinterface

Integration-Zusatz

Automatischer Untergrundkompensator

Zusatz für spektrale Reflexion

Leserdienst 20

### Neues Spektrofluorimeter für Flüssig-Chromatographie

Der neue, vielseitige Fluoreszenzdetektor LC 1000 von Perkin-Elmer ist ein verhältnis-messendes Filter-Spektrofluorimeter mit Referenz-Detektor, Emissionsmonochromator und Digitalanzeige. Eine einzigartige gepulste Xenon-Lichtquelle erzeugt ein Kontinuum über den Bereich 260 bis 650 nm und erübrigt das Austauschen von Lichtquellen. Die Anregungswellenlänge wird durch entsprechende schmalbandige Interferenzfilter ausgewählt und kann durch Schwenken des Filters leicht dem Messproblem angepasst werden. Die Quarz-Mikrodurchflussküvette des Detektors ist für maximale Empfindlichkeit und minimale Peakverzerrungen optimiert und ist auch un-



empfindlich gegen Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase. Mit Hilfe des eingebauten kontinuierlich einstellbaren Interferenzverlaufsfilters können fluoreszierende Substanzen nachgewiesen werden. Interferenzfilter oder «Cut-Off»-Filter sind auch über den ganzen Bereich einsetzbar. Beim Stop-Flow-Betrieb eines Flüssig-Chromatographen können zu Identifikationszwecken Emissionsspektren

elierter Komponenten aufgenommen werden. Die Kombination der optimalen Anregungswellenlänge und Emissionswellenlänge ergibt ein hochspezifisches Detektorsystem mit ausgezeichneter Nachweisempfindlichkeit. Das Emissionssignal kann mittels umschaltbarer Tasten gedehnt und an der Digitalanzeige abgelesen oder an einem Schreiber registriert werden.

Leserdienst 21

### Zwei Detektoren für das Philips Chromatographen-Programm

Für sich immer wiederholende Routineuntersuchungen in der Gaschromatographie nahm Philips zwei neue Detektoren in ihr Vertriebsprogramm auf:

Wärmeleitfähigkeitsdetektor für GCD Chromatograph,

Elektroneneinfangdetektor.

Auf der Grundlage des bewährten Ofensystems der GCD-Chromatographen mit Doppel-Flammenionisations-Detektoren wurden diese beiden neuen GCD-Versionen aufgebaut.



Der Detektor des Wärmeleitfähigkeits-Gerätes arbeitet mit konstanter Hitzdrahttemperatur. Der Linearitätsbereich wurde wesentlich erweitert, da während der Probenelution die Hitzdrahttemperatur und damit der Hitzdrahtwiderstand konstant bleibt. Ausserdem sind die Hitzdrähte des Detektors gegen Schäden durch unkontrollierte Überhitzung bei zeitweiligem Ausfall des Trägergases geschützt.

Der typische Wert für die Nachweisempfindlichkeit des GCD-Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeits-Detektor beträgt 2250 DPS-Einheiten, was dem Nachweis von  $7,5 \times 10^{-9}$  g/ml Toluol entspricht, bei einem Linearitätsbereich von  $10^4$ .

Der GCD-Gaschromatograph mit Elektroneneinfang-Detektor vervollständigt das Programm dieser Kompakt-Chromatographen. Das Einsäulen-Ofensystem ist das

gleiche wie bei den Geräten mit Flammenionisations- und Wärmeleitfähigkeits-Detektoren und – wie bei diesen Modellen – hat das Grundgerät getrennte Heizungen für Einspritzstelle und Detektorzone. Der Elektroneneinfang-Detektor hat einen  $^{63}\text{Ni}$ -Strahler und arbeitet mit einem pulsfrequenzmodulierten Verstärker. Dieses Verfahren ergibt eine grössere Linearität als konventionelle Systeme. Je nach Art der Probe können Linearitäten bis  $10^4$  erreicht werden.

Die Nachweisgrenze dieses Systems beträgt  $1 \times 10^{-14}$  g/s Dieldrin.



Typische Anwendungen für diese GCD-Gaschromatographen-Serie finden sich in Laboratorien mit Vielfach-Analysen sowie für Qualitätskontrollen in der Öl- und Gasindustrie, bei Steroid- und Arzneimittelanalysen in der Medizin und für Messungen der Luftverschmutzung. **Leserdienst 22**

### Neues Kontron-Labotron Spektrofluorometer SFM-22

Kontron AG bringt ein neues hochsensitives Spektrofluorometer aus der eigenen Produktion auf den Markt, das sich durch folgende Merkmale besonders auszeichnet:

- 2 Monochromatoren mit holographischen Konkavgittern
- ozonfreie 150 Watt Xenon-Lampen-Konstruktion
- magnetische Stabilisierung des Lichtbogens der Xenon-Lampe
- digitale Anzeige für Wellenlängen und Intensität
- Vorschub mit Schrittschaltmotoren



Dieses universelle Gerät eignet sich ebenso für die Anwendung in der Flüssigchromatographie wie auch in allen anderen Applikationen in der Biochemie, klinischen Chemie, Analytik etc.

**Leserdienst 23**

### Digitales pH-Meter für DM 650,-

Ein digitales pH-Meter mit 0,05 pH Auflösung und 0,03 pH Reproduzierbarkeit bietet ORIEL GmbH an.

Das äusserst preiswerte Gerät wird komplett mit bruchgeschützter Messkette, Pufferbehälter und Netzadapter in einem handlichen Koffer geliefert. Unabhängigkeit von der Steckdose wird durch eingebaute Batterien gewährleistet. Weitere Einzelheiten erhalten Sie mit:

**Leserdienst 24**

sation, Schreiber Ausgang, Messfrequenz 40/4000 Hz.

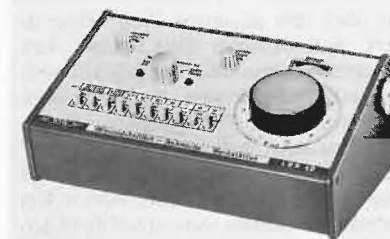


### LF DIGI 610

Digital-Laborgerät mit Einschubcharakteristik: je nach Wahl des Einschubs kann mit dem selben Gerät pH/mV, Sauerstoff oder Leitfähigkeit gemessen werden.

### LBR 40

Leitfähigkeitsmessbrücke mit Nullstrom-Ableich und Minimumanzeige. Hochpräzises Messgerät, a.W. mit Akku zur Verwendung im Freien usw. Messbereiche  $10^{-1}$  bis  $10^6$  Ohm, bzw.  $10^{-8}$  –  $10^5$   $\mu\text{S}$ , Proportionschaltung für Vergleichsmessungen.



### Chemograph

Überwachungsgerät in wetterfestem Gehäuse und stromunabhängig funktionierendem Schreiber mit verschmutzungsfreien Elektroden. Anwendung: Überwachung von Gewässern (Elektrolytbelastung). A.W. mit auswechselbaren Einschüben für Verwendung des selben Gerätes als pH- oder Sauerstoff-, bzw. Temperaturmessgerät.

**Leserdienst 25**

### Neue WTW Labor-Konduktometer

Unter Zuhilfenahme modernster Schaltungstechnik und Ausnutzung von langer Erfahrung im Bau von Leitfähigkeitsmessgeräten stellt WTW eine neue Serie neuer und äusserst attraktiver Konduktometer vor:

#### LF 56

handgrosses, batteriebetriebenes und sehr robustes Kleingerät insbesondere zur Verwendung im Freien. Anzeigeelement höchster Genauigkeit für einen Messbereich von 0.3 bis 10.000  $\mu\text{S}$  (Erweiterung mit Spezialelektroden möglich), Messfrequenz 1000 Hz, direkte Ablesung, 3 handelsübliche 1.4-V-Zellen für ca. 200 Betriebsstunden, Schreiberanschluss.



#### LF 42

vielseitig verwendbares Laborgerät in Pultform mit oder ohne automatischer Temperaturkompensation. Messbereich 0.2 bis 110.000  $\mu\text{S}$ , direkte Anzeige, Messfrequenz 40 Hz und 4 kHz, Schreiber Ausgang.

#### LF 410

Konduktometer für gehobene Ansprüche mit viel Messkomfort und Extras: wählbare Zellenkonstante, wählbarer Temperaturkoeffizient bei automatischer Temperaturkompensation, Schaltung für Differenzmessung usw. Messbereich 0.03 bis 150.000  $\mu\text{S}$ , Frequenz 40 Hz oder 4 kHz, Schreiber Ausgang.

#### LF DIGI 550

kleines digital anzeigendes Konduktometer, welches wahlweise über Netz oder eingebauten Akku betrieben werden kann. 4stellige Anzeige, Messbereich 0–100000  $\mu\text{S}$ , Konstantenwahl, Temperaturkompen-

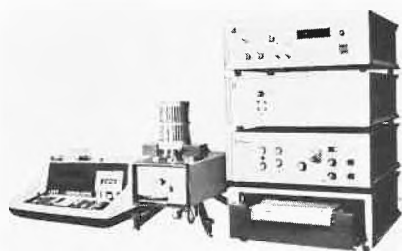
### Modulares Thermoanalysen-System

Das «Thermoflex-System» erlaubt die simultane (oder auch getrennte) Ausführung von differential-kalorimetrischen (DSC) oder differential-thermoanalytischen (DTA) und thermogravimetrischen (TGA/DTG) Messungen. Das System ist hinsichtlich Öfen, Probenhalter und Elektronik vollständig modular aufgebaut; der Anwender kann die ihn interessierende Kombination auswählen und bei einer allfälligen späteren Änderung der experimentellen Bedürfnisse entsprechend ergänzen. Diese Möglichkeit macht das Gerät für knappe Budgets besonders interessant.

Besonders erwähnenswert ist die Möglichkeit, Simultan-TGA/DSC Messungen aus-

zuführen; diese Kombination wird heute von keinem anderen Hersteller als kommerzielles Gerät angeboten. Mit dieser Messanordnung wird gleichzeitig das Gewicht der Probe und deren Energieänderung als Funktion des gefahrenen Temperaturprogramms aufgezeichnet. Die Energieänderung wird dabei nach einem echten Kompensationsverfahren direkt bestimmt und nicht etwa – wie oft bei TGA/DTA Geräten – indirekt durch einfache Temperaturmessung mit anschließender Umrechnung auf Grund von empirischen, kalorischen Geräteeichkurven.

«Thermoflex» eignet sich auch für Untersuchungen unter kontrollierter Atmosphäre und kann an einen programmierbaren Tischrechner für die automatische Datenauswertung angeschlossen werden. Ein 2-, 3- oder 4-Kanalschreiber ist ausziehbar in der Kontrolleinheit eingebaut.



Das kompakte System ist mit modernen Bauteilen konzipiert worden und setzt auch in preislicher Hinsicht neue Massstäbe.

Leserdienst 26

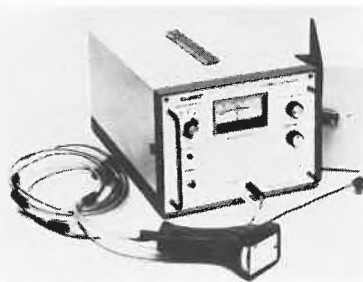
### Tragbares Aerosol-Photometer

Das tragbare Aerosol-Photometer Modell CI-260 von Climet wurde speziell entwickelt, um dem Luftfilter-Spezialisten ein Messgerät zu geben, das ihm erlaubt, unabhängig vom Arbeitsfeld, Arbeitsort und Umgebungsbedingungen zuverlässige Filterqualitätsmessungen durchzuführen. Die Messbereichswerte sind:

100%, 10%, 1%, 0,1% von nominal 100 Milligramm/m<sup>3</sup> bei einer Detektionsgrenze von 1 µg/m<sup>3</sup> bei 0,3 µm Partikelgrösse. Das optische System deckt den Partikelgrössenbereich von < 0,01 bis > 10 µm. Die Durchströmung der optischen Messkammer ist weitgehend laminar, zusätzliche gefilterte Spülluft wird von der optischen Achse in einer Vortexströmung zugegeben, um eine Verunreinigung oder Depotbildung auszuschliessen.

Ein grosser Vorteil ist die als Pistolengriff ausgebildete Probenansaugsonde. In ihr ist auf der dem Benutzer zugewendeten Rückseite ein Anzeigemessinstrument eingebaut, wie auch eine Anzeigelampe, welche ansteigende Konzentration anzeigt. Dies erlaubt, mit einem Blick, die Filter und die Anzeige zu überwachen, was eine sofortige und genaue Lokalisierung von Durchbrüchen und Lecks gestattet.

Das Aerosol-Photometer Modell CI-260 erfüllt alle Anforderungen der US Fed. Std.



Vorschrift Nr. 209 B Paragraph 50, welcher die Prüfung von Filter der Reinraumtechnik vorschreibt. (Der Fed. Std. 209 B Paragraph 50 ist die weltweit strengste Vorschrift auf diesem Gebiet).

Weitere Climetgeräte sind Aerosol-Partikel-Zähler oder Partikel-Zähler in Flüssigkeiten. Geräte, die dank ihrer Qualität die messbaren Grenzen bei der Ausarbeitung der US Fed. Std. setzen.

Auf Anfrage steht Ihnen gerne eine umfangreiche Fachdokumentation über Aerosol-Partikel-Messungen zur Verfügung.

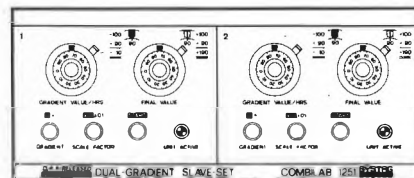
Leserdienst 30

### Dual-Gradient-Slave-Set

Für alle Mess- und Regelprobleme steht jetzt ein von Grund auf neues System zur Verfügung.

Das Besondere am System COMBILAB 1200 sind die diversen Grundausrüstungen und Erweiterungsmöglichkeiten für die verschiedensten Zwecke und Bereiche.

Die Dual-Slave-Einheit besteht aus zwei identischen Gradientengeber-Einheiten, deren Aufgabe es ist, das Sollwertpotentiometer, das sich in der Mastereinheit befindet, auf einen neuen Endwert mit dem angegebenen Gradienten zu bringen. Dazu stellt man an der Slave-Einheit den gewünschten Endwert und den Gradienten ein. Der Gradient kann entweder  $\times 0,1$  oder  $\times 10$  gefahren werden (z.B. schnelles Hochfahren). Jetzt wird noch die Information positiv oder negativ Gradient eingegeben. Bei einem negativen Gradienten muss natürlich der neue Endwert tiefer liegen, als der Sollwert zu Beginn dieses Gradientenabschnitts, und umgekehrt bei positiven Gradienten. Zum Start der Einheit steht auf der Frontplatte die Drucktaste und auf der Rückseite der Relaiskontakteingang zur Verfügung. Sobald die Einheit aktiv wird, leuchtet die entsprechende Lampe auf, so kann man immer eruieren, welcher Gradient gefahren wird. Auf der Rückseite sind je zwei Relaiskontakte zum Weitschalten eingebaut. Es ist mit einer Dual-Slave-Einheit und der Mastereinheit möglich, drei lineare Gradienten zu fahren. Haltezeiten können mit einem Dual Timer, der durch die Relaiskontakte angesteuert wird, zwischen den jeweiligen Gradienten realisiert werden. Der momentane Sollwert ist immer an der Mastereinheit am motorgetriebenen Sollwertpotentiometer ablesbar. Die Dual-Slave-Einheit besitzt keine



eigene Speisung, sie wird aus der Mastereinheit über die Partylinie gespiesen.

Wird in einem System mehr als nur ein linearer Gradient benötigt, so drängt sich die Verwendung der Dual-Slave-Einheit auf. Mit einer einzigen Einheit lassen sich zwei weitere Gradienten verwirklichen. Dazwischenliegende Haltezeiten können mit dem Dual-Timer bestens realisiert und übersichtlich gestaltet werden.

Leserdienst 31

### Preisgünstige ET Impulszähler

Sodeco-Saia Genf der Landis & Gyr-Gruppe hat zu den bestehenden totalisierenden Impulszählern des Typs ET zwei neue entwickelt:

Ein fünfstelliger Zeitzähler mit manueller Nullstellung, für Gleichstrombetrieb und für Einbaumontage mit Befestigung durch Klemmfeder. Zur Erleichterung der Zeitbestimmung von Minuten oder Sekunden können die Einer- und die Zehnerzahlenrollen in Gelb oder Rot auf schwarzem Grund geliefert werden.



Als weitere Neuheit ein siebenstelliger totalisierender Impulszähler, der sich durch seine vielseitigen Montagearten auszeichnet, wie Aufbau, Einbau, Befestigung auf Montageschienen oder mit einem speziellen Sockel. Mit den maximalen Zählgeschwindigkeiten von 15 i/s für Gleichstrom und 10 i/s für Wechselstrom findet dieser Zähler Anwendung, wo preisgünstig Zählungen von Gegenständen und Produktionsabläufen überwacht werden müssen.

Leserdienst 32

### Raster-Transmissions-Elektronenmikroskop als Tischgerät

Obwohl eine relativ neue Technik, hat die Raster-Transmissions-Elektronen-Mikroskopie schon einen wichtigen Anteil an der Forschung auf dem Gebiet der Elektronenmikroskopie. Die Firma ISI, die schon als erster Hersteller von Tischmodellen von Rasterelektronenmikroskopen bekannt ist, hat dies vorausgesehen und stellt jetzt das

erste kommerzielle Tischmodell eines Raster-Transmissions-Elektronenmikroskopes vor.

Mit einer Auflösung von 25 Å im STEM-Betrieb und 125 Å im REM-Betrieb bietet dieses Gerät eine hohe Technologie zu einem vernünftigen Preis. Das Gerät hat einen Vergrößerungsbereich von 500 mal bis 300000 mal und ist für 3-mm-Objektträgernetze ausgelegt. Eine Antikontaminationseinrichtung ist eingebaut. Es ermöglicht Abrasterungsgeschwindigkeiten von «Normal» und «Foto» bei vollem Bild, «Schnell» bei reduziertem Bildausschnitt. Zwei Oszilloskope für «Foto» und «Beobachtung» sind enthalten.

Nicht weniger erstaunlich bei diesem Präzisionsgerät ist sein Preis: SFr. 957.-.

**Leserdienst 33**

### Wild Photoautomatik-System

Aufsatzkamera für problemlose Mikrofotografie. Formate 24 × 36 mm bis 9 × 12 cm (4 × 5"). Elektronische Verschluss- und Filmtransportsteuerung. Benötigte Belichtungszeit und prozentualer Belichtungsablauf bleiben zugleich ablesbar. Abschaltbare Schwarzschildkorrektur, abgestimmt auf die wichtigsten Farbfilme. Mehrfachbelichtung, Handbelichtung und fixe Zeiten möglich. Integralmessung mit Mittenbetonung. Einstellbare Empfindlichkeiten von 5 DIN (harte Spezial-emulsionen) bis zu 43 DIN (höchstempfindliche Filme). Korrekturen können in einzelnen DIN-Schritten vorgenommen werden in einem Bereich von 4mal kürzeren bis zu 4mal längeren Belichtungszeiten (1:16) gegenüber der Grundeichung. Durch logarithmische Steuerung Belichtungsbereiche von 1/100 sec bis zu über 2 Stunden. Bildausschnitt- und Schärfenkontrolle erfolgt wahlweise



über einen Binokulartubus mit entsprechenden Strickplattenbegrenzungen oder über ein Einstellfernrohr. Wechselkassetten für Belichtung von SW-Farbpositiv- und Farbnegativfilmen ohne Zeitverlust.

**Leserdienst 34**

### Präzisions-Höhenverstellung

Einen hochgenauen Vertikal-Positionierer bietet ORIEL GmbH an.

Die Einstellbarkeit beträgt ablesbar 0,01 mm, es lässt sich jedoch eine Positioniergenauigkeit von 0,25 µm erzielen. Es werden zwei Ausführungen angeboten:

80 × 90 mm Grundfläche mit 12,5 mm Verstellbereich und 130 × 130 mm Grundfläche mit 25 mm Verstellbereich.



Ausführliche Angaben sind im Oriel Katalog «Precision Positioners» enthalten, der auf Anfrage zugesandt wird.

**Leserdienst 35**

### Ultrazentrifuge Sorvall OTD-65 mit erheblich verkürzter Schleuderzeit

Durch den Einsatz von Vertikal-Rotoren in hochmodernen Ultrazentrifugen mit Ölturbinenantrieb (OTD) lassen sich die Schleuderzeiten erheblich verkürzen und die Trennleistungen verbessern.

Die neuen Vertikal-Rotoren dienen dazu, dem Inhalt der Zentrifugalröhrchen eine andere Richtung zu geben, wodurch sich die von der Probe zu durchlaufende Wegstrecke verkürzt. Dieses Umschwenken ermöglicht es, auch mit schwachen Gradienten bessere Trenneffekte und kürzere Zentrifugierzeiten zu erzielen.

Die hervorragende Stabilität der Dichtegradienten ist bei der OTD-Ultrazentrifuge der automatischen Geschwindigkeitsprogrammierung und dem Reograd-Verfahren zuzuschreiben. Die Geschwindigkeitsprogrammierung regelt die Beschleunigung feinfühlig zwischen 0 und 1000 U/Min., wenn entweder die neuen Vertikalrotoren oder herkömmliche Ausschwingrotoren mit aufgehängten Bechern verwendet werden. Durch Regelung der Drehzahlverringerng mittels der Reograd-Methode wird das Aufwirbeln verringert. Der Übergang zwischen der senkrechten und waagrechten Stellung des Gradienten ist kritisch und vollzieht sich, wenn die Zentrifuge auf 1000 U/Min. beschleunigt bzw. von dieser Geschwindigkeit abgebremst wird. Durch den Ölturbinenantrieb entfallen alle Widerstände durch Getriebe, Antriebsriemen, Motorbürsten; ausserdem werden ungleichmässige Lagerbelastungen, Reibung und Verschleiss durch Schwingungen wesentlich verringert.

Weitere Merkmale der neuen Sorvall-Ultra-

zentrifugen sind Drehzahlen bis 65000 U/Min., Temperaturregelung mit 1°C Genauigkeit im Bereich von 0-40°C und eine integrierte Kühleinrichtung.

Sorvall OTD-Ultrazentrifugen eignen sich hervorragend für Höchstgeschwindigkeits-, Pelletier-, isopyknische Bereichsuntersuchungen, Sedimentationsgeschwindigkeitsuntersuchungen und andere präparative Verfahren.

Weitere Informationen über

**Leserdienst 36**

### Kombinierter Tiegel-/Muffelofen

Die Glühbox W 10/10 mit der Nenntemperatur von 1000°C hat sich als Allzweckgerät für Glühen und Schmelzen, Härten und Vergüten, Emaillieren und Einbrennen, für analytische Aufschlüsse, Veraschungen u. v. a. eingeführt.

Das Gerät kann als Tiegel- oder als Muffelofen benutzt werden. Innenraumdurchmesser und Tiefe betragen jeweils 100 mm.

Moderne Isolierwerkstoffe sorgen für einen niedrigen Anschlusswert und damit für energiesparenden Betrieb. Dieses Universalgerät ist überall aufstellbar, da es nur eine geringe Fläche in Anspruch nimmt. Im geöffneten Zustand ist die heisse Seite vom Bedienenden abgewendet.



Sonderzubehör, wie Temperaturregel- und -anzeigergeräte (z. B. KELVITRON®) können beigelegt werden.

Weitere Informationen mit:

**Leserdienst 37**

### FLUKA erweitert laufend ihr Lieferprogramm an Biochemikalien

Über Reagenzien zur chemischen Modifizierung von Proteinen ist eine übersichtliche Zusammenstellung geschaffen worden; sie enthält neben genauen Spezifikationen auch Literaturhinweise auf den jeweiligen Verwendungszweck. Verlangen Sie die Unterlagen mit:

**Leserdienst 38**

## Berichte, Informationen

### Hormone in der Tierernährung weniger gefährlich als angenommen

Die Anwendung von Hormonen (Anabolica) in der Nutztiermast ist weniger gefährlich, als bisher angenommen wurde. Zu diesem Ergebnis kamen Wissenschaftler, die kürzlich an der ETH Zürich an einem Symposium über die Verwendung von Anabolica in der Nutztiermast teilgenommen hatten. Das Symposium war vom Institut für Toxikologie der beiden Zürcher Hochschulen organisiert worden.

Anabolica sind Substanzen, die den körpereigenen Hormonhaushalt von Tieren verändern und Aufbauprozesse (Anabolismus) um ein beträchtliches Mass steigern. Die Hauptwirkung besteht in einer vermehrten Eiweissbildung im Körper. Das ist der Grund, weshalb Anabolica beispielsweise in der Humanmedizin zur raschen Wiederherstellung von geschwächten Rekonvales-

zenten dienen und bekanntlich auch von Spitzensportlern zur Leistungssteigerung verwendet werden. In der Nutztierhaltung werden Anabolica seit Jahren in verschiedenen Ländern ausserdem dazu benützt, um in kürzerer Zeit eine grössere Menge Fleisch zu produzieren.

Die Gesetzgebung, die den Gebrauch von Anabolica regelt, ist in den meisten Staaten sehr restriktiv. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die biologischen Zusammenhänge und die allfälligen Folgen einer solchen Behandlung bis vor einiger Zeit noch nicht durchschaut werden konnten. Am Zürcher Symposium wurde festgestellt, dass *vom heutigen Stand der Forschung aus der Einsatz der heute vorgeschlagenen Anabolica in der Mast für die menschliche Gesundheit oder das Gleichgewicht der Natur kein Risiko darstellen würde*. Bei vielen Präparaten treten im Fleisch der Schlachttiere entweder überhaupt keine Rückstände auf oder sie liegen um Größenordnungen unter den ge-

fährlichen Schwellenwert. Die Belastung der Abwässer durch solche Stoffe ist sehr gering, im Vergleich zu derjenigen durch Abbauprodukte natürlicher Hormone und empfängnisverhütender Mittel (Antibabypille) von Mensch und Tier. Substanzen mit hormoneller Wirksamkeit können allerdings unter Umständen bei langzeitiger Anwendung Schädigungen zeitigen. Dies scheint aber nur der Fall zu sein, wenn sie in Konzentrationen vorliegen, bei denen die Hormonaktivität im tierischen oder menschlichen Körper überhaupt festgestellt werden kann. Diese Konzentrationen würden beim Fleischkonsumenten niemals erreicht werden.

Zweifellos sind in den letzten Jahren in den Kenntnissen über die biologische Wirksamkeit und Gefahren von Anabolica beachtliche Fortschritte erzielt worden. Dennoch müssen weitere Forschungsarbeiten geleistet werden, um eine optimale Anwendung dieser Substanzen zu ermöglichen. *PLK*

## Chemie-Wirtschaft

### Harmonisierung des europäischen Marktes: wirtschaftlich sinnvoll, zweckmässig, notwendig.

«Wir haben es immer bedauert, dass es nicht gelungen ist, alle westeuropäischen Staaten wenigstens in einer Wirtschaftsgemeinschaft zusammenzufassen», führte

der Präsident des Verbandes der Chemischen Industrie (in der BRD), Prof. Dr. Rolf Sammet, auf der Jahresversammlung in München aus. «Es wurde jedoch versucht, auf dem Chemiegebiet eine Trennung zu vermeiden. Darum haben wir anlässlich der Erweiterung der EG im Jahre

1972 die Vertretung der chemischen Industrie in Europa neu geordnet. 14 europäische Chemieverbände, auch aus den Ländern ausserhalb der EG, haben mit dem CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique) in Brüssel eine gemeinsame Vertretung geschaffen, die unterschiedliche nationale Vorstellungen koordiniert.» Die bisher gemachten Erfahrungen sind gut. Die deutsche Chemie bejaht die Entwicklung in Richtung gemeinsames Europa und will verstärkt den Weg mit den EG-Partnern gehen, auf die 1975 43% des deutschen Chemieexports und 71% des Imports entfallen; 30% ihrer Auslandsinvestitionen liegen in diesen Ländern.

Sorge bereiten einige Vorhaben der europäischen Behörden. «Wir glauben, dass hier ein vielleicht zu zielender Fortschritt auf dem Wege zur Einigung Europas nicht im Einklang mit möglichen negativen wirtschaftlichen Folgen steht», sagte der VCI-Präsident mit Blick auf die Registrierungs-pflicht für alle Chemikalien, die unnötige Perfektionierung bei der Harmonisierung des Agrarmarktes, die neue Alkohol- (Verbot der Verwendung von synthetischem Äthylalkohol im Pharma- und Körperpflegemittel-Sektor) und Essigmarktordnung (totales Verbot auf dem Lebensmittel-Gebiet).

Die Entwicklung des Umsatzes in den ersten drei Quartalen 1976 verlief mit einem Plus von 18% bisher erfreulich. Der Inlandsumsatz stieg bis September um 14%, der Auslandsumsatz um 25%. Inzwischen setzte über die ganze Breite der Chemiepalette eine Abflachung ein; insgesamt wird 1976 mit einem Produktionsanstieg zwischen 12 und 15% gerechnet. *R.S.*

### Kennziffern der deutschen pharmazeutischen Industrie 1976

Angaben in Mio. DM

	1. Halbjahr 1975	1. Halbjahr 1976
1. Wert der pharmazeutischen Produktion insgesamt	5508 Jan.-Sept. 1975	5786 = + 5,0% Jan.-Sept. 1976
2. Wert der Produktion human-pharmazeutischer Spezialitäten	6407	6681 = + 4,3%
3. Durchschnittliche Steigerung des Wertes der human-pharm. Produktion	1971-1975 = 12,1% p.a.	
4. Apothekenumsatz zu Herstellerabgabepreisen	Jan.-Sept. 1975	Jan.-Sept. 1976 : 1975 + 6,0%
5. Ausfuhr	2420	2788 = + 15,2%
6. Einfuhr	1256	1383 = + 10,1%
7. Exportquote	29,6% Januar 1976	31,7% September 1976
8. Index der Erzeugerpreise human-pharm. Spezialitäten (1970 = 100)	125,2	124,9 = 0,2%
Kosten der Preisstabilität für die pharmazeutische Industrie 1976 ca. 200-250 Mio. DM		
9. Gewinn der pharmazeutischen Industrie (Durchschnittswerte für eine Gruppe international tätiger, forschender deutscher Firmen einschliesslich Töchter) vor Steuern:		
1972:	14,8% des Nettoumsatzes	
1973:	13,1% des Nettoumsatzes	
1974:	11,0% des Nettoumsatzes	
1975:	9,1% des Nettoumsatzes	
1976:	Trend weiter rückläufig, abschliessende Zahlen liegen noch nicht vor.	
Nach Steuern ergibt sich für 1975 ein Nettogewinn von ca. 3%.		

**BÜCHI**

Fraktionensammler

# BÜCHI 660



Universelles Gerät für die präparative Flüssig-Chromatographie

- 4 verschiedene Drehteller
  - 24 Gläser à 10 ml
  - 24 Gläser à 30 ml
  - 16 Gläser à 50 ml
  - 8 Gläser à 300 ml
- Grössere Gläser können kreisförmig um das Gerät gestellt werden
- Fraktionenwechsel nach Zeit
- Geringer Platzbedarf (200 x 200 mm)
- Reichhaltiges Zubehör
- Sehr preisgünstig

Bitte verlangen Sie ausführliche Unterlagen

4876dA/B

**BÜCHI LABORATORIUMS-TECHNIK AG, 9230 FLAWIL ☎ 071 831392**

Leserdienst 48

**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.

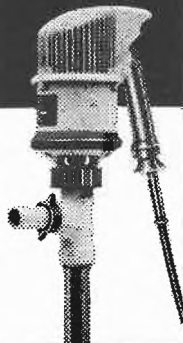
Pumpen mit Drehstrommotor:

**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

**FLUX**

Leserdienst 39

**Keim**  
UV UV  
EX

**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



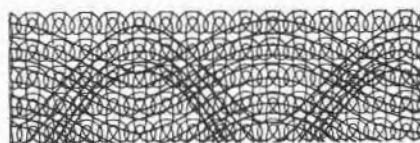
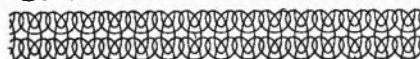
Leserdienst 40

**D**ies 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

## SORDINA STERILISATOREN

haben heute einen Qualitäts-Standard, dass wir bedenkenlos für sie einstehen können. Und zwar voll und ganz während nicht weniger als 2 Jahren. Gemäss den Bestimmungen des VSM.

**GARANTIE 2 JAHRE**

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.

**MADAG**  
**LICKS**

MADAG Maschinen- und Apparatebau Dietikon AG  
8953 Dietikon 01/7406311

Leserdienst 41

# Forschung, Wissenschaft

## Photochemische Primärprozesse in Lösung\*

Heinrich Labhart†\*\*

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich\*

Dem ehrenden Andenken von Prof. Hans Schmid († 19. Dezember 1976), Zürich, gewidmet, der am 24. März dieses Jahres seinen 60. Geburtstag hätte feiern können.

### Abstract

An attempt is made to describe the processes following photoexcitation of molecules in solution in a purely quantum-mechanical language without introducing concepts from classical mechanics. It follows that photochemical reactions from higher vibronic states are feasible. Experimental results which support this view are presented. Excess excitation energy is shown to be so rapidly dispersed in the solvent that  $10^{-9}$  s after excitation no trace of local heating is left.

### 1. Einleitung

Die Aufnahme eines Lichtquants aus dem ultravioletten oder sichtbaren Spektralbereich führt zu einer beträchtlichen Änderung der Elektronenstruktur eines Moleküls und damit auch von dessen Eigenschaften. Insbesondere wird seine chemische Reaktivität quantitativ und qualitativ i. a. sehr stark verändert. Es kann in Produktmoleküle übergehen, die auf thermischem Weg nicht zu erzeugen sind und ihrerseits oft schnelle Folgereaktionen eingehen, über welche schliesslich das beobachtete stabile Endprodukt der Photoreaktion entsteht. Die vorliegenden Ausführungen beziehen sich nicht auf solche Sequenzen von Folgereaktionen, bei welchen die beteiligten Spezies meist in ihrem elektronisch tiefsten Zustand sind. Es soll vielmehr versucht werden, Begriffe zu finden, in welchen die Vorgänge, die zur Bildung des ersten vom Ausgangsmolekül verschiedenen Produktes führen, beschrieben werden können. Die Darstellung bezieht sich hauptsächlich auf Photoreaktionen in kondensierter Lösung. Dies bedeutet, dass – anders als bei Gasreaktionen – der Rolle des Lösungsmittels Beachtung geschenkt werden muss. Nichtsdestoweniger bildet das durch Licht angeregte Einzelmolekül den Ausgangspunkt unserer Betrachtung, und es soll anschliessend unter-

sucht werden, inwiefern Anschauungen, welche bei der Behandlung von Reaktionen in Gasphase Anwendung finden [1], auf Photoreaktionen in Lösung übertragen werden können oder modifiziert werden müssen.

### 2. Das optisch angeregte Molekül

Wir benützen soweit als möglich die *Born-Oppenheimer-Näherung* [2], gemäss welcher sich die Atomkerne eines  $N$ -atomigen nicht linearen Moleküls in einem Potential bewegen, das von  $3N-6$  internen Kernkoordinaten abhängt. Dieses Potential repräsentiert die Energie der Elektronen und der Kernabstossung für gegebene feste Kernkoordinaten und hängt vom elektronischen Anregungszustand des Moleküls ab. Ein Molekülzustand wird durch einen Bewegungszustand der Atomkerne in dem dem Elektronenzustand entsprechenden Potential beschrieben. In der Nähe eines Potentialminimums ist die Bewegung periodisch; die Energie der Kernbewegung hat diskrete Werte, welche, zur Energie des Potentialminimums addiert, die Energie des Molekülzustandes ergeben. Bei grösserer Kernbewegungsenergie kann sich der Schwingungsbereich auch auf benachbarte Potentialminima ausdehnen. Zur Veranschaulichung der Verhältnisse wird meist ein eindimensionaler Schnitt durch die vieldimensionale Potentialhyperfläche dargestellt, welcher durch ein oder mehrere Minima und die dazwischenliegenden Sattelpunkte verläuft. Die Lage der Kerne in diesem Schnitt wird durch die Reaktionskoordinate gemessen. Abb. 1 stellt in dieser Weise mögliche Verhältnisse in einem Molekül dar.

Die bisherige Beschreibung vernachlässigte den Einfluss des umgebenden Lösungsmittels. Die Tatsache, dass auch in flüssiger Lösung relativ scharfe IR-Absorptionsbanden gemessen werden können, die sich in ihrer Lage nur wenig von den entsprechenden Banden in Gasphase unterscheiden, weist darauf hin, dass die intermolekularen Wechselwirkungen mit der Umgebung relativ zu den intramolekularen Kräften klein sind. Deshalb ist unser Modell in erster Näherung gerechtfertigt.

Durch Anregung mit Licht in einem engen Spektralbereich wird das Molekül aus einem tiefen thermisch besetzten Schwingungszustand des Eduktes im Grund-

\* Nach einem Vortrag, gehalten vor der Zürcher Chemischen Gesellschaft am 2. Juni 1976

\*\* *Anmerkung der Redaktion:* Prof. Labhart hatte uns das Manuskript dieser Arbeit am 30. November 1976 zugestellt. Die Arbeit hätte Prof. Hans Schmid zum 60. Geburtstag gewidmet sein sollen. Das Schicksal wollte es, dass in der Zwischenzeit erst Prof. Schmid und bald darauf auch Prof. Labhart gestorben sind. Vgl. die Nachrufe auf die beiden Verstorbenen in CHIMIA 31 (1977) 81 (Februar-Heft), resp. auf Seite 121 dieser Ausgabe.

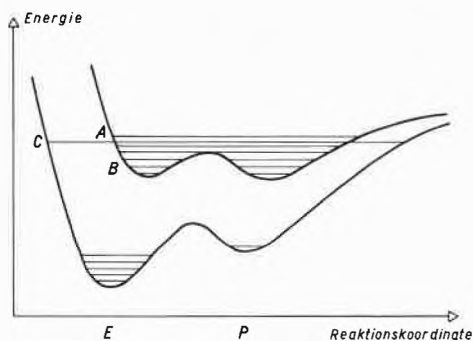


Abb. 1: Schematische Darstellung der Energieverhältnisse beim Übergang von einem Edukt E in ein Produkt P für einen elektronisch angeregten Zustand und für den Grundzustand.

zustand in einen Schwingungszustand einer höheren Potentialfläche gebracht, z. B. in den Zustand A von Abb. 1. (Je nach Grösse des Moleküls und Breite des Spektralbandes des Anregungslichtes können auch mehrere solcher vibronischen Zustände angeregt werden.) In dem herausgegriffenen vibratorischen Zustand A dehnt sich der vibratorische Teil der Wellenfunktion über einen Bereich von Kernanordnungen aus, welcher nicht nur das Edukt E, sondern auch das Produkt P enthält. Bei zeitunabhängiger Betrachtung muss man daraus schliessen, dass schon bei der Anregung des Eduktes das Produkt im angeregten Zustand mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit gebildet werden kann. Diese Interpretation ist dann zulässig, wenn die Lebensdauer in dem erreichten vibronischen Anregungszustand gross ist gegenüber der Schwingungsdauer in diesem Zustand. Für angeregte Schwingungszustände des Grundzustandes ist dies, wie aus den erwähnten IR-Absorptionseigenschaften zu schliessen ist, meist der Fall, und aus der oft ausgeprägten Vibrationsstruktur von UV-Absorptionsspektren geht hervor, dass dies häufig auch für Vibrationszustände angeregter Elektronenzustände zutrifft. Es sind Isomerisierungsreaktionen bekannt [3], welche auch in fester Phase ohne beträchtliche Verminderung der Quantenausbeute gegenüber der Reaktion in flüssiger Lösung ablaufen. Dies bedeutet, dass das Lösungsmittel selbst beträchtlichen Änderungen der Kernanordnung keinen grossen Widerstand entgegengesetzt, und dass deshalb in manchen Fällen mit Recht angenommen werden kann, dass das Produkt unmittelbar bei der Anregung gebildet werde. Mit andern Worten: Auch in kondensierter Lösung sind Photoreaktionen aus höheren vibronischen Zuständen möglich. In solchen Fällen ist gemäss Abb. 1 eine Abhängigkeit der photochemischen Quantenausbeute von der Anregungswellenlänge zu erwarten. Ein Beispiel für einen solchen Fall soll im Abschnitt 3 besprochen werden.

Ist die chemische Umwandlung mit einer sehr grossen Veränderung der Kernlagen verbunden, wie z. B. bei der *trans-cis*-Isomerisierung von Stilben [4], so ist die Zeit, welche für den Übergang von den Kernlagen des Edukts zu den Kernlagen des Produkts benötigt wird, i. a. gross gegenüber der Lebensdauer des angeregten

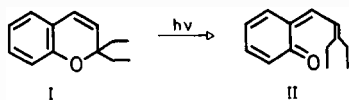
vibronischen Zustandes. Das heisst, dass die chemische Umwandlung aus dem primär angeregten Zustand durch Abgabe von Schwingungsenergie an die Umgebung wirksam konkurrenziert wird. Das Molekül geht dadurch in  $10^{-12}$  bis  $10^{-11}$  s in einen Zustand B von Abb. 1 über, dessen Schwingungsfunktion in der Umgebung der Edukt-Kernlagen lokalisiert ist.

Da die Lebensdauer des tiefsten Schwingungszustandes des angeregten Elektronenzustandes i. a. um  $10^{-8}$  s liegt, kann sich durch Energieaustausch mit dem umgebenden Lösungsmittel weitgehend ein thermisches Gleichgewicht ausbilden. Die Reaktion zum angeregten Produkt ist dann wie eine thermische Reaktion im angeregten Elektronenzustand zu behandeln. Man muss sich fragen, welches die massgebende Temperatur der Umgebung sei, da bei Anregung mit einer höheren Energie die Überschussenergie im Lösungsmittel als Wärme enthalten ist. Wir werden in Abschnitt 4 zeigen, dass die Verteilung der Überschussenergie im Lösungsmittel ausserordentlich rasch erfolgt, so dass schon nach grössenordnungsmässig  $10^{-9}$  s die Temperatur des Lösungsmittels in der Umgebung des angeregten Moleküls gleich der makroskopischen Temperatur der Lösung gesetzt werden kann. Förster [5] hat solche Photoreaktionen, bei denen das Produkt in einem angeregten Elektronenzustand entsteht, als adiabatisch bezeichnet. Ein bekanntes Beispiel ist die Photodissoziation von Naphtholen, bei welcher das Naphtholation in einem fluoreszenzfähigen Zustand beobachtet wird [6].

Der adiabatische Reaktionsverlauf – sei es aus den Zuständen A oder B von Abb. 1 – wird sehr oft durch einen Übergang in einen hohen Vibrationszustand des elektronischen Grundzustandes C in Abb. 1 konkurrenziert. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess ist, wie im Anhang skizziert, dann besonders gross, wenn die Elektronenkonfigurationen, durch welche Edukt und Produkt auf der gleichen Potentialfläche hauptsächlich beschrieben werden, verschieden sind. In solchen häufigen Fällen entsteht das Photoprodukt im elektronischen Grundzustand. Die Rückverwandlung in den angeregten Elektronenzustand wird durch Ableitung der Vibrationsenergie an das Lösungsmittel mindestens teilweise verhindert. Die Reaktion ist diabatisch. Salem [7] hat solche Fälle in halbklassischer Weise unter Anwendung des Ausdrucks von Landau und Zener für die Übergangswahrscheinlichkeit [8] eindrücklich diskutiert.

### 3. Eine Photoreaktion aus vibronisch angeregten Zuständen

Becker et al. [9] haben festgestellt, dass die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  von Chromenen, z. B. 2,2-Diäthylchromen I, mit zunehmender Anregungsenergie abnimmt. Es ist bekannt, dass solche Verbindungen photochemisch durch Ringöffnung in langwellig absorbierende Produkte II übergehen, welche bei tiefer



Temperatur recht stabil sind, und deren Konzentration spektralphotometrisch gut bestimmt werden kann. In Abb. 2 sind an unserem Institut gewonnene Messresultate der photochemischen Quantenausbeute  $\Phi_{PC}$  zusammen mit der Fluoreszenzquantenausbeute dargestellt [10]. Schreibt man dem thermalisierten ersten angeregten Singulettzustand eine Fluoreszenzquantenausbeute von  $1/8$  zu, was bedeutet, dass dieser Zustand mit einer Quantenausbeute von  $8\Phi_F$  erreicht wird, so wird die Summe  $\Phi_{PC} + 8\Phi_F$ , wie aus Abb. 2 ersichtlich, unabhängig von der Anregungswellenlänge innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen gleich eins.

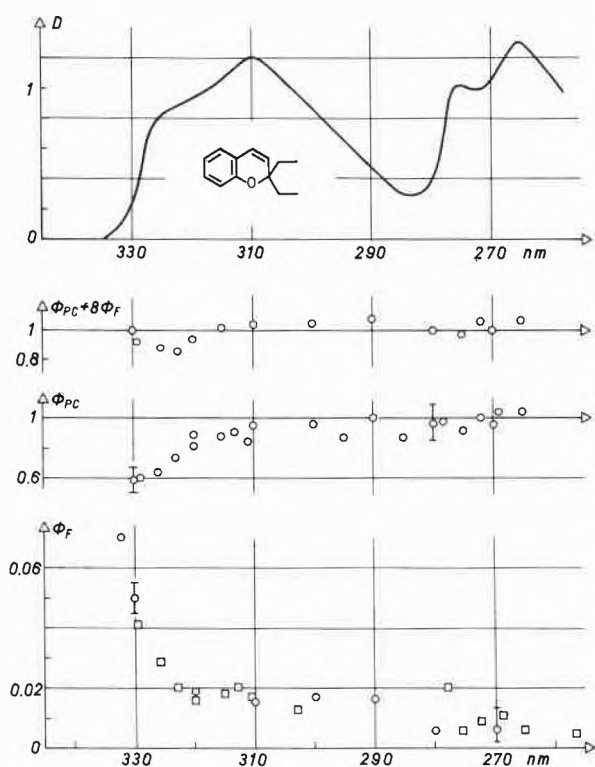


Abb. 2: Absorptionskurve von Diäthylchromen I (D). Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  und chemische Quantenausbeute  $\Phi_{PC}$  für die Verwandlung in das Produkt II in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes.

Dies ist dahin zu interpretieren, dass der Übergang aus höheren vibratorisch angeregten Zuständen in den fluoreszierenden Zustand durch die Photoreaktion oder durch einen Prozess, der in jedem Fall zur Photoreaktion führt, konkurrenziert wird. Da ein Übergang in den Triplettzustand, obschon bei einzelnen Molekülen festgestellt [11], unwahrscheinlich ist, kommt neben der direkten Photoreaktion aus dem vibratorisch hoch angeregten Zustand des tiefsten angeregten Singulettzustand nur noch ein Übergang in einen hohen Vibrationszustand des elektronischen Grundzustands (interne Konversion) in Frage. Im letzten Fall muss die Reaktion ebenfalls aus einem vibratorisch hoch angeregten

Zustand stattfinden, da sie thermisch bei der Versuchstemperatur nicht abläuft.

Dieses Beispiel stützt die im Abschnitt 2 entwickelte Vorstellung, wonach auch in kondensierter Lösung Reaktionen aus thermisch nicht bevölkerbaren Vibrationszuständen ablaufen können.

Unlängst haben *Wilson et al.* [12] bei einer Reihe von Verbindungen einen ausgeprägten Abfall der Fluoreszenzquantenausbeute von der Quantenenergie des anregenden Lichtes festgestellt. Neben der von diesen Autoren vorgeschlagenen Erklärung durch interne Konversion müsste auch eine Photoreaktion in ein kurzlebigeres Produkt, das thermisch zum Edukt zurückreagiert, in Betracht gezogen werden.

#### 4. Zur Verteilung der überschüssigen Anregungsenergie im Lösungsmittel

Regt man ein Molekül in einem Zustand an, der höher liegt als der tiefste Vibrationszustand des tiefsten angeregten Zustandes und erfolgt keine Photoreaktion aus höheren vibratorischen Zuständen, so muss die Überschussenergie an das umgebende Lösungsmittel abgegeben werden. Man schätzt leicht ab, dass durch eine Überschussenergie von z. B. 1 eV das Lösungsmittel in einer Umgebung von  $10 \text{ \AA}$  um das gelöste Molekül um etwa 10 K erwärmt werden könnte. Dadurch würde einerseits eine Photoreaktion aus dem thermalisierten angeregten Zustand beschleunigt. Andererseits würde wegen der mit höherer Temperatur abnehmenden Viskosität die Beweglichkeit des gelösten Moleküls im Lösungsmittel, insbesondere seine Rotationsbewegung, grösser. Die letztere kann anhand des Polarisationsverhältnisses der Fluoreszenz erfasst werden, wenn die Rotationsdiffusionskonstante der reziproken Fluoreszenzlebensdauer vergleichbar ist: Strahlt man polarisiertes Anregungslicht in eine isotrope Lösung, so werden jene gelösten Moleküle bevorzugt angeregt, deren optisches Übergangsmoment annähernd parallel dem elektrischen Vektor des Lichtes liegt. Erfolgt die Fluoreszenzemission aus einem Zustand, dessen Übergangsmoment zum Grundzustand parallel dem Übergangsmoment des primär angeregten Zustandes ist, und behalten die Moleküle während der Fluoreszenzlebensdauer ihre Orientierung im wesentlichen bei, so wird man in einer Ebene senkrecht zum elektrischen Vektor des Anregungslichtes dann eine höhere Fluoreszenzintensität  $I_{\parallel}$  messen, wenn die Durchlassrichtung des Analysators parallel zum anregenden Lichtvektor steht, als wenn die Durchlassrichtung des Analysators senkrecht zum elektrischen Vektor des Anregungslichtes steht ( $I_{\perp}$ ) (vgl. Abb. 3). Das Polarisationsverhältnis  $r = I_{\parallel}/I_{\perp}$  kann, wie schon *Perrier* [13] ableitete, höchstens den Wert 3 annehmen. In niedrig viskosen Lösungsmitteln ist bei normalen Fluoreszenzlebensdauern von der Grössenordnung Nanosekunden die Rotationsdiffusion so rasch, dass zum Zeitpunkt der Lichtemission die ursprüngliche Vorzugsorientie-

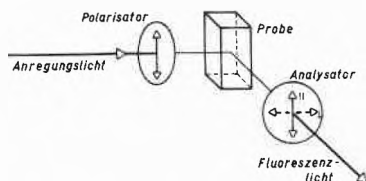


Abb. 3: Schema der Anordnung zur Messung des Polarisationsverhältnisses der Fluoreszenz.

Die angeregten Moleküle praktisch vollkommen verloren gegangen ist und  $r = 1$  wird. In Lösungsmitteln, welche bei Abkühlung unter kontinuierlicher Vergrößerung der Viskosität glasartig erstarren, findet man daher einen Temperaturverlauf des Polarisationsverhältnisses, wie es in Abb. 4 für Fluoren in Äthanol gemäss Messungen von Pantke [14] für Anregung mit und ohne Überschussenergie dargestellt ist. Würde die Überschussenergie während der Fluoreszenzlebensdauer als Wärme in der Umgebung des gelösten Moleküls bleiben, so müsste bei kurzweiliger Anregung der Anstieg des Polarisationsverhältnisses gegenüber dem bei langweiliger Anregung aufgenommenen um einige Grad zu tieferen Temperaturen verschoben erscheinen.

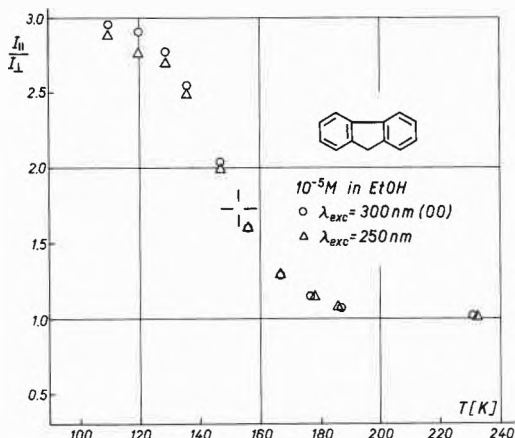


Abb. 4: Abhängigkeit des Polarisationsverhältnisses in der Fluoreszenz von Fluoren in Äthanol von der Temperatur für verschiedene Anregungswellenlängen  $\lambda_{exc}$ .

Dafür besteht gemäss Abb. 4 keine Andeutung. Wir schliessen daraus, dass die Überschussenergie durch das Lösungsmittel in einer gegenüber der Fluoreszenzlebensdauer sehr kurzen Zeit über grössere Bereiche des Lösungsmittels verteilt wird. Auch bei Anregung mit Überschussenergie ist demnach die für allfällige chemische Veränderungen massgebende Temperatur gleich der makroskopischen Temperatur der Probe.

## 5. Schlussbemerkungen

Die vorliegende Darstellung stellt einen Versuch dar, photochemische Primärprozesse in konsequent quantenmechanischer Sprache zu beschreiben. Sie unterscheidet sich darin von den meisten Arbeiten auf diesem Gebiet (z. B. Ref. [7]), in welchen die Bewegung des Moleküls auf der durch die Energie der Elektronen

und Kernabstossungen erzeugten Potentialfläche klassisch mechanisch betrachtet wird. Aus unserer Betrachtungsweise ergeben sich zwanglos die folgenden Aussagen, welche durch Experimente belegt werden:

- Photoreaktionen aus höheren vibratorisch angeregten Zuständen eines angeregten Elektronenzustandes sind auch in kondensierten Lösungen möglich.
- Wenn Vibrationsenergie an das umgebende Lösungsmittel abgegeben wird, so verteilt sie sich im Lösungsmittel so rasch, dass bei einer Thermalisierung des angeregten Moleküls die effektive Temperatur gleich der makroskopischen Temperatur ist.
- Übergänge in einen höheren Vibrationszustand des elektronischen Grundzustandes (diabatischer Reaktionsverlauf) sind dann zu erwarten, wenn sich bei der Umwandlung des Moleküls in das Produkt auf der angeregten Potentialfläche die Elektronenkonfiguration ändern würde.

Die letzte Folgerung steht im Einklang mit der in der halbklassischen Theorie verwendeten Vorstellung. Die Betrachtung zeigt, dass die Photochemie nicht lediglich eine Fortsetzung der thermischen Chemie auf einer höheren Potentialfläche darstellt, sondern dass durch die Erreichbarkeit thermisch selbst bei höchsten Versuchstemperaturen nie besetzter Vibrationszustände neuartige Reaktionen möglich sind. Die zu erwartende starke Abhängigkeit von der Art des angeregten vibronischen Zustandes legt die vermehrte Untersuchung von Photoreaktionen bei monochromatischer Anregung nahe.

## Anhang

In der *Born-Oppenheimer*-Näherung haben die molekularen Zustandsfunktionen die Form

$$\Psi_{BO} = \varphi(q, Q) \chi(Q)$$

wo  $q$  die internen Elektronenkoordinaten und  $Q$  die Kernkoordinaten bedeuten. Diese Funktionen sind keine Eigenfunktionen des totalen Hamiltonoperators

$$\mathcal{H} = T_e + T_n + V(q, Q)$$

wo  $T_e$  den kinetischen Energieoperator der Elektronen

$$T_e = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2}$$

bedeutet und  $T_n$  für den kinetischen Energieoperator der Kerne steht, welcher als

$$T_n = \sum_j \frac{-\hbar^2}{2M_j^*} \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2}$$

geschrieben werden kann, wenn  $M_j^*$  die mit einer Bewegung in Richtung  $Q_j$  verbundene effektive Masse bedeutet.  $V(q, Q)$  ist die Coulombenergie.

Da  $\varphi(q, Q)$  als Eigenfunktion eines parametrisch von  $Q$  abhängigen, nur auf die Elektronen wirkenden Operators

$$H_{el}(Q) = T_e + V$$

angenommen wird, so dass

$$H_{el}(Q) \varphi = e(Q) \varphi$$

ist und  $\chi$  als Eigenfunktion von

$$T_n + e(Q)$$

erhalten wird, ergibt sich die Gesamtenergie  $E$  aus

$$(T_n + e(Q)) \chi = E \chi.$$

Man findet dann, dass

$$\mathcal{H} \Psi_{BO} = E \Psi_{BO} + \chi T_n \varphi + \sum_j \frac{-\hbar^2}{M_j^*} \frac{\delta \varphi}{\delta Q_j} \frac{\delta \chi}{\delta Q_j}.$$

Das Matrixelement  $M_{12}$  zwischen zwei verschiedenen *Born-Oppenheimer*-Zuständen  $\Psi_{1BO}$  und  $\Psi_{2BO}$  wird somit

$$M_{12} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2M_j^*} \left[ \int \chi_1^* \int \varphi_1^* \frac{\delta^2 \varphi_2}{\delta Q_j^2} dq \chi_2 dQ + 2 \int \chi_1^* \int \varphi_1^* \frac{\delta \varphi_2}{\delta Q_j} dq \frac{\delta \chi_2}{\delta Q_j} dQ \right]$$

Es bestimmt die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit aus  $\Psi_{1BO}$  in  $\Psi_{2BO}$ . Die Übergangswahrscheinlichkeit kann demnach dann besonders gross werden, wenn zumindest in einer Koordinate sich die Elektronenfunktion stark ändert. Dies ist dann der Fall, wenn auf ein und derselben Potentialfläche das Produkt hauptsächlich durch eine andere Elektronenkonfiguration beschrieben werden muss als das Edukt. Eine eingehendere Untersuchung solcher Verhältnisse soll an anderer Stelle veröffentlicht werden.

### Literaturverzeichnis

- 1 S. A. Rice in: *Excited States*, E. C. Lim, Ed., Vol. 2, Academic Press 1975, S. 111.
- 2 Siehe z. B.: H. C. Longuet-Higgins, Adv. in: *Spectroscopy*, Vol. 2, 429 (1961).
- 3 Siehe z. B.: J. Kolc und R. S. Becker: *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 4045.
- 4 S. Sharafy und K. A. Muszkat: *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1975) 4119.
- 5 Th. Förster: *Berichte der Bunsengesellschaft* 73 (1969) 737.
- 6 Th. Förster: *Z. El. chem.* 54 (1950) 531.
- 7a L. Salem: *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 3486.
- b L. Salem, C. Leforestier, G. Segal und R. Wetmore: *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 479.
- 8 E. E. Nikitin in: *Chemische Elementarprozesse*, H. Hartmann, Ed., Springer 1968.
- 9 R. S. Becker, E. Dolan und D. E. Balke: *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 239.
- 10 J. K. Fischer: *Dissertation Universität Zürich* 1974.
- 11 O. Inacker und H. Kuhn: *Chem. Phys. Letters* 27 (1974) 471.
- 12 R. W. Wilson, J. P. Morgan und P. R. Callis: *Chem. Phys. Letters* 36 (1975) 618.
- 13 M. F. Perrin: *J. de Phys. et Radium VIID, Série VI* (1926) 390.
- 14 E. R. Pantke und H. Labhart: *Chem. Phys. Letters* 23 (1973) 476.

## Der Übergangszustand der bimolekularen Eliminierung (*E2*-Reaktion) aufgrund neuerer kinetischer Isotopeneffektstudien\*

Alfred V. Willi\*\*

Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

### Abstract

A discussion of the concerted *E2* mechanism is presented with special emphasis on the model of the variable transition state. Sufficient evidence for the concertedness is based on primary  $\beta$ -hydrogen and  $\alpha$ -heavy atom kinetic isotope effects. For various *E2* reactions, results of experimental studies of primary  $\beta$ -H and  $\alpha$ -N as well as secondary  $\alpha$ -H and hydroxide-H isotope effects are compiled. Conclusions are drawn concerning the effect of reactant structure on relative degrees of  $C_\alpha$ -X and  $C_\beta$ -H bond breaking in the transition state. Special attention is given to the influence of remote substituents on the transition state geometry. The findings are discussed with the aid of a qualitative model of the potential energy surface.

### Einleitung

Bei  $\beta$ -Eliminierungsreaktionen sind bisher die Mechanismen *E1*, *E2* und *E1cB* gefunden worden [1–5]. Im Mittelpunkt dieser Betrachtungen steht allein der *E2*-Mechanismus, in welchem unter dem Angriff einer Base auf ein  $\beta$ -ständiges H-Atom gleichzeitig ein Wasserstoffion und eine  $\alpha$ -ständige nucleophile Gruppe X abgespalten werden, wobei ein Alken entsteht.

\* Nach einem Vortrag im Kolloquium des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg am 9. April 1976.

\*\* Priv. Doz. Dr. A. V. Willi, Am Barkenkamp 8, D-2081 Hasloh, und Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz, D-2000 Hamburg 13, BRD (vormals College of Pharmaceutical Sciences, Columbia University, New York, USA)



Der *E2*-Mechanismus findet deshalb besonderes Interesse, weil im gleichen Elementarschritt zwei Bindungen gespalten und zwei neue Bindungen (die Doppelbindung mitgezählt) gebildet werden.

Können verschiedene isomere Alkene gebildet werden, so stellt sich ferner die Frage nach der Orientierung bei der *E2*-Reaktion. Im Falle dass X = Hal bildet sich vorwiegend das am stärksten alkylierte, stabilere Alken (*Saytzeff*-Orientierung). Ist X =  $SR_2^+$  oder  $NR_3^+$ , so entsteht dagegen das weniger verzweigte Alken (*Hofmann*-Orientierung). Bereits *Ingold* wies darauf hin, dass die Onium-Ionen stärkere CH-Säuren sind als die Halogenide und dass die Acidität des abzusplattend Protons für die Hofmann-Orientierung ausschlaggebend ist [5]. Andererseits versuchte *H. C. Brown* die Unterschiede bei der Orientierung durch sterische Effekte zu erklären [6]. Die Basis für eine Entscheidung zugunsten der Auffassung von *Ingold* lieferte das Modell des variablen Übergangszustandes, das gegen Ende der fünfziger Jahre allmählich Gestalt annahm – vor allem aufgrund der Arbeiten von *Cram*, *Shiner*, *Saunders*, *Ingold* und Mitarbeitern [7–10]. Eine Zusammenfassung lieferte *Bunnett* im Jahre 1962 [11]. Nach diesem Modell müssen im Übergangszustand  $C_\alpha$ -X- und  $C_\beta$ -H-Bindungsbruch nicht gleich stark fortgeschritten sein, sondern es bestehen Unterschiede, die von den in

den Reaktanden wirksamen elektronischen Effekten abhängig sind. Inzwischen sind viele neue Untersuchungen durchgeführt worden, die sich vor allem auf die Messung kinetischer Isotopeneffekte (KIE) gründen, in denen das Modell des variablen Übergangszustandes im wesentlichen bestätigt wird – wenn auch nicht in allen anfänglich gezogenen Schlussfolgerungen. Darüber hinaus wird in wichtigen Beispielen nähere Information über die relativen Ausmasse von CH- und CX-Bindungsbruch geliefert. Über diese neueren Ergebnisse wird hier zusammenfassend berichtet.

### Die Gleichzeitigkeit von CX- und CH-Bindungsbruch

Es war bereits von *Ingold* postuliert worden, dass  $C_\alpha X$ - und  $C_\beta H$ -Bindungsbruch im gleichen Elementarschritt der  $E2$ -Reaktion stattfinden [1, 5]. Vom statistisch-thermodynamischen Standpunkt aus ist der gleichzeitige Bruch zweier Bindungen ein äusserst unwahrscheinlicher Vorgang, sofern die dafür benötigte Energie in der gleichen Grössenordnung liegt wie die Summe der Energien für die einzelnen Bindungsbrüche. Der Ablauf eines wesentlichen Umsatzanteils einer chemischen Reaktion über einen Elementarschritt mit gleichzeitiger Spaltung zweier Bindungen wird jedoch möglich, wenn eine Kopplung der beiden Bindungsbrüche (über das Elektronensystem) besteht, welche die benötigte Energie so stark erniedrigt, dass sie in die gleiche Grössenordnung (oder tiefer) gelangt wie die Energie für den Bruch einer Bindung. Da für die im nächsten Abschnitt folgenden Betrachtungen die Frage des Bruches der beiden Bindungen im gleichen Schritt in allen Beispielen von fundamentaler Wichtigkeit ist, werden hier zunächst die experimentellen Ergebnisse zusammengestellt, die diese Frage klären. Der  $C_\alpha X$ -Bindungsbruch im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird begründet durch die starke Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  von der Natur der Gruppe X. Diese ist viel grösser als der zu erwartende Einfluss auf die  $C_\beta H$ -Acidität, auch zeigt sie bisweilen die entgegengesetzte Richtung. Die Rangfolge ist qualitativ etwa die gleiche wie bei  $S_N2$ -Reaktionen mit X als austretender Gruppe [5]. Für die  $C_\beta H$ -Bindungsspaltung (Deprotonierung) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt lag anfänglich nur die unzureichende Evidenz des Vorkommens der Basenkonzentration in der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung vor. Diese liess noch die alternative Möglichkeit der Deprotonierung in einem vorgelagerten Reaktionsschritt zu. *Skell* und *Hauser* [12] erbrachten zum erstenmal den Nachweis, dass während des Ablaufs einer  $E2$ -Reaktion kein Isotopenaustausch zwischen  $\beta$ -ständigem Wasserstoff des Reaktanden und Lösungsmittel stattfindet. Dadurch konnte die Abspaltung von  $H^+$  in einem vorgelagerten Schritt ausgeschlossen werden. *Skell* und *Hauser* hatten die Reaktionen von 2-Phenyläthylbromid mit Natriumäthoxid in Äthanol und von verschiedenen Alkylhalogeniden mit Natriumamid auf

diese Weise untersucht. Die Abwesenheit von Isotopenaustausch zwischen  $\beta$ -ständigem Wasserstoff und Lösungsmittel wurde inzwischen auch bei einer Reihe anderer  $E2$ -Reaktionen nachgewiesen, nämlich bei denjenigen von 2-Äthylbutylbromid mit  $NaNH_2$  [13], 2-(p-Nitrophenyl)äthyltrimethylammonium-Ion mit  $OH^-$  [14], 2-Phenyläthyltrimethylammonium-Ion und 2-(p-Trifluormethylphenyl)äthyltrimethylammonium-Ion mit  $C_2H_5O^-$  [14a] und 2-Phenyläthyltrimethylsulfonium-Ion mit  $OH^-$  [15].

Sehr eindrucksvoll sind die bei  $E2$ -Reaktionen zu beobachtenden primären  $\beta$ -Deuterium- bzw.  $\beta$ -Tritium-Isotopeneffekte (Tabelle 1). Ein solcher wurde zum erstenmal von *Shiner* bei der  $E2$ -Reaktion von Isopropylbromid mit Natriumäthoxid festgestellt [16]. Die Propium-Verbindung reagiert mit Natriumäthoxid in Äthanol bei  $25^\circ C$  6,7mal so schnell wie die an den  $\beta$ -Stellungen deuterierte Verbindung ( $k_H/k_D = 6,7$ ). Die Schlussfolgerung ist unausweichlich, dass bei Bildung des Übergangszustandes dieser Reaktion CH-Bindungsbruch eintritt, denn dieser KIE entspricht grössenordnungsmässig dem bei Verlust der Nullpunktsenergie zwischen einer CH- und einer CD-Streckschwingung zu erwartenden Wert [17, 18]. Heute sind von sehr vielen  $E2$ -Reaktionen, soweit sie kinetisch untersucht worden sind, auch experimentelle Daten für den  $\beta$ -Deuterium- oder  $\beta$ -Tritium-KIE vorhanden. (Eine Zusammenstellung dieser Daten mit Anspruch auf Vollständigkeit würde über den Rahmen dieses Artikels weit hinausgehen.) Weiterhin sind auch primäre KIE experimentell festgestellt worden, die den  $C_\alpha X$ -Bindungsbruch betreffen ("heavy atom KIEs") [19], und zwar Stickstoff-15- [20–30], Schwefel-34- [24] und Kohlenstoff-14-KIE [25, 26]. Tabelle 2 enthält einige Beispiele. Damit ist auf direkte und eindeutige Weise bestätigt, dass sowohl die  $C_\beta H$ - als auch die  $C_\alpha X$ -Bindungsspaltung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der  $E2$ -Reaktion stattfinden. Der Mechanismus ist also einstufig.

Tabelle 1:  $\beta$ -Deuterium-Isotopeneffekte bei  $E2$ -Reaktionen des Typs  $C_6H_5CH_2CH_2X + C_2H_5O^- \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2OH + C_6H_5-CH=CH_2 + X^-$

X	$k_H/k_D$	Temp. [C]	Ref.
Br	7,1	$30^\circ$	[15]
O-SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	5,7	$30^\circ$	[15]
S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5,1	$30^\circ$	[15]
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3,0	$50^\circ$	[15]
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3,2	$40^\circ$	[22]

### Der variable Übergangszustand

#### Primäre $\beta$ -Deuterium-Isotopeneffekte

Mit einer Entscheidung darüber, ob eine bestimmte Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt

Tabelle 2: «Heavy Atom»-Isotopeneffekte bei E2-Reaktionen

Reaktion	markiertes Atom	Isotopeneffekt	Temp. [C]	Ref.
$C_6H_5CH_2CH_2S(CH_3)_2^+ + OH^-$	S	$k_{32}/k_{34} = 1,0064$	59°	[24]
$C_6H_5CH_2CH_2N(CH_3)_3^+ + C_2H_5O^-$	N	$k_{14}/k_{15} = 1,0133$	40°	[22]
$CH_3CH_2N(CH_3)_3^+ + C_2H_5O^-$	N	$k_{14}/k_{15} = 1,0186$	60°	[22]
$p-O_2N-C_6H_4CH_2CH_2N(CH_3)_3^+ + OH^-$	$\alpha-C$	$k_{12}/k_{14} = 1,026$	100°	[25]

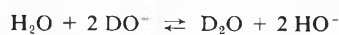
Tabelle 3: Sekundäre Hydroxid-Deuterium-Isotopeneffekte bei E2-Reaktionen bei 80,45° [29]

Reaktand	Lösungsmittel	$k_{DO^-}/k_{HO^-}$	Relative Reaktionsgeschwindigkeit
$C_6H_5CH_2CH_2Br$	40% Dioxan – 60% H <sub>2</sub> O	1,57 ± 0,01	–
$C_6H_5CH_2CH_2S(CH_3)_2^+$	H <sub>2</sub> O	1,57 ± 0,04	23
$C_6H_5CH_2CH_2N(CH_3)_3^+$	H <sub>2</sub> O	1,79 ± 0,04	(1)
$p-Cl-C_6H_4CH_2CH_2N(CH_3)_3^+$	H <sub>2</sub> O	1,73 ± 0,05	4
$C_6H_5CH_2CH_2N(CH_3)_2C_6H_5^+$	H <sub>2</sub> O	1,62 ± 0,05	5

einer Reaktion gebrochen wird, sind die Anwendungsmöglichkeiten der KIE keineswegs erschöpft. So haben *Westheimer* [27] und *Melander* [17] darauf hingewiesen, dass bei Reaktionen mit Dreizentren-Übergangszuständen des Typs  $A \dots H^+ \dots B$  der Wasserstoff-KIE verschieden gross sein kann. Er besitzt einen Maximalwert im Falle gleich starker Wechselwirkung von  $H^+$  mit A und mit B. Er ist niedriger, wenn  $H^+$  entweder viel stärker an A als an B (Reaktanden-ähnlicher Übergangszustand) oder viel stärker an B als an A (Produkt-ähnlicher Übergangszustand) gebunden ist. Die experimentellen Daten in Tabelle 1 zeigen, dass im Fall der E2-Reaktion des Bromids die CH- und OH-Wechselwirkungen im Übergangszustand etwa gleich sind ( $H^+$  ist zur Hälfte übertragen), da der Wert von  $k_H/k_D$  dort am höchsten liegt und dem theoretischen Wert für den Verlust der Nullpunktenergie einer CH-(CD)-Streckschwingung ( $k_H/k_D \approx 7$  bei 25°C) annähernd entspricht. In den anderen Beispielen muss der Übergangszustand entweder reaktanden-ähnlich oder produkt-ähnlich sein. Da bei den schwerer (langsamer) reagierenden Toluolsulfonaten und quaternären Ammonium-Ionen  $k_H/k_D$  niedriger ist, spricht die Anwendung des Hammond-Postulats [28] dafür, dass in jenen Fällen der Übergangszustand erst dann erreicht wird, wenn die  $H^+$ -Übertragung auf die Base relativ weit fortgeschritten ist (Produktähnlichkeit).

#### Sekundäre-Hydroxid-Deuterium-Isotopeneffekte

*Thornton* und seine Mitarbeiter [29, 30] haben die soeben erwähnte Vermutung durch Anwendung sekundärer Deuterium-KIE bei E2-Reaktionen mit  $HO^-$  bzw.  $DO^-$  als angreifende Base bestätigt. Zum Verständnis der angewandten Methode ist das Isotopenaustausch-Gleichgewicht



zu betrachten, dessen Konstante in der Nähe von 4 liegt [31]. Danach besitzt Wasser mehr Nullpunktenergie pro HO-Bindung als Hydroxid-Ion. Wenn bei

der E2-Reaktion das Hydroxid-Ion mit dem  $\beta$ -ständigen Proton des Reaktanden in Wechselwirkung tritt, wird die bereits vorhandene HO- bzw. DO-Bindung wasserähnlicher, d. h. ihre Schwingungskraftkonstante und damit ihre Nullpunktenergie steigen. Diese Erhöhung ist um so stärker, je weiter die Bindungsbildung zwischen  $HO^-$  und  $H^+$  im Übergangszustand fortgeschritten ist. Schreibt man den Ausdruck für die Austauschgleichgewichtskonstante in der folgenden Form

$$\frac{[D_2O]}{[DO^-]^2} \bigg/ \frac{[H_2O]}{[HO^-]^2} \approx 4 \quad (1),$$

so erkennt man, dass der Übergang von 2  $DO^-$  in  $D_2O$  4mal so wahrscheinlich ist wie derjenige von 2  $HO^-$  in  $H_2O$ . Das entspricht dem Faktor 2 pro HO-Bindung. Wird in einem produkt-ähnlichen Übergangszustand das Proton vollständig auf die Base übertragen, so ist deren schon vorher vorhandene HO-Bindung ebenso beschaffen wie diejenige des Wassers, und man darf einen sekundären KIE  $k_{DO^-}/k_{HO^-}$  in der Nähe von 2 erwarten. Wird andererseits im Übergangszustand das Proton nur sehr wenig auf die Base übertragen, so muss  $k_{DO^-}/k_{HO^-}$  in der Nähe von 1 liegen. Die Lage des Wertes von  $k_{DO^-}/k_{HO^-}$  im Bereich zwischen 1 und 2 zeigt somit an, wie weit die Bindungsbildung zwischen  $H^+$  und angreifender Base im Übergangszustand fortgeschritten ist.

Tabelle 3 enthält die bei E2-Reaktionen von 2-Phenyläthylverbindungen mit  $HO^-$  bzw.  $DO^-$  erhaltenen Ergebnisse. [29]. Dabei ist zu beachten, dass der für  $X = Br$  gefundene Wert nicht mit den anderen vergleichbar ist, denn wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Bromides musste anstelle von Wasser ( $H_2O$  mit  $HONa$  bzw.  $D_2O$  mit  $DONa$ ) eine Mischung von 60% Wasser ( $H_2O$  oder  $D_2O$ ) mit 40% Dioxan als Lösungsmittel verwendet werden. Die Werte für  $k_{DO^-}/k_{HO^-}$  liegen alle oberhalb 1,4 ( $\approx \sqrt{2}$ ), folglich darf man annehmen, dass überall die Bindungsbildung der Base zum Proton im Übergangszustand mindestens zur Hälfte vollzogen ist. Der Anstieg von  $k_{DO^-}/k_{HO^-}$

Tabelle 4: Sekundäre-Hydroxid-Deuterium-Isotopeneffekte bei E2-Reaktionen in Wasser bei 60° [30]

Reaktand	$k_{\text{DO}^-}/k_{\text{HO}^-}$	Relative Reaktionsgeschwindigkeit
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	1,30 ± 0,02	340
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	1,40 ± 0,02	17
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	1,66 ± 0,02	(1)
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,54 ± 0,02	144
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1,62 ± 0,12	14
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	1,68 ± 0,02	44

Tabelle 5: Sekundäre α-Deuterium-Isotopeneffekte

E2-Reaktion	$k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$ pro 2 D	$k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$ pro 1 D	Temp. [C]	Ref.	$k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$ S <sub>N</sub> 1-Wert	x
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	1,17	1,082	60°	36	1,123	0,68
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{CHCH}_2\text{O}-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{O}^-$	1,05	1,025	50°	37	1,226	0,12
p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> + t-BuO <sup>-</sup>	1,047	1,023	30°	38	1,226	0,11
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (p) + t-BuO <sup>-</sup>	1,043	1,021	30°	38	1,226	0,10
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> + t-BuO <sup>-</sup>	1,017	1,008	30°	38	1,226	0,04?
Cyclohexyl-O-O <sub>2</sub> S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (p) + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	-	1,14	50°	39	1,226	0,64
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	1,02	1,01	40°	22	-	(< 0,1)

beim Übergang von X = S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> zu N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> entspricht voll der aufgrund der β-Deuterium-KIE ausgesprochenen Vermutung, dass in dieser Richtung das Ausmass der H<sup>+</sup>-Übertragung im Übergangszustand ansteigt.

Die Daten in Tabelle 4 betreffen die E2-Reaktionen von 2-(p-Trimethylammoniumphenyl)äthylverbindungen mit HO<sup>-</sup> bzw. DO<sup>-</sup> [30]. Diese Verbindungen sind sämtlich hinreichend gut wasserlöslich. Der Wert von  $k_{\text{DO}^-}/k_{\text{HO}^-}$  für X = Br liegt hier bei 1,30, jedoch zeigt sich ein Anstieg in der Rangfolge Br < Cl < S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> < N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, der den Erwartungen voll entspricht und auch die Vermutung mit Bezug auf die Einordnung der Halogenide bestätigt.

#### Sekundäre α-Deuterium-Isotopeneffekte

Zur weiteren Charakterisierung der Übergangszustände ist es wünschenswert, auch das relative Ausmass des C<sub>α</sub>X-Bindungsbruchs in den verschiedenen Beispielen auf experimentellem Wege zu ermitteln. Es erscheint naheliegend, hierfür die primären Stickstoff-, Schwefel-, α-Kohlenstoff- und wenn möglich auch Halogen-Isotopeneffekte heranzuziehen. Dabei entstehen jedoch Schwierigkeiten, wenn E2-Reaktionen von Verbindungen mit verschiedenen Gruppen X miteinander verglichen werden sollen. Die zu erwartenden Maximalwerte der KIE hängen von den Massen der betreffenden Atome und der Kopplung ihrer Bewegungen mit denen benachbarter Atome ab. Eine bisher relativ wenig beachtete Möglichkeit bietet sich in der Messung von sekundären α-Deuterium-KIE. Shiner

und seine Mitarbeiter haben α-Deuterium-KIE bei Solvolysereaktionen sehr gründlich untersucht und gefunden, dass dort in vielen Fällen die Dinge verhältnismässig einfach liegen. Verläuft die Reaktion nach dem S<sub>N</sub>1-Mechanismus [“limiting solvolysis”], dann ist offenbar die Bindung zur austretenden Gruppe im Übergangszustand weitgehend gespalten. Es wird dann in allen Beispielen praktisch der gleiche Maximalwert für  $k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$  pro α-CD-Bindung gefunden, der nur von der austretenden Gruppe abhängig ist, aber nicht von der sonstigen Struktur [32–35].

Tabelle 5 enthält bei E2-Reaktionen bisher gemessene α-Deuterium-KIE [22, 36–39]. Diese werden mit den von Shiner und Mitarbeitern erhaltenen Maximalwerten des α-Deuterium-KIE für die S<sub>N</sub>1-Solvolyse verglichen. Dabei werden wenn nötig die experimentellen Werte zunächst durch Ziehen der Quadratwurzel auf ein α-D umgerechnet. Nimmt man an, dass die S<sub>N</sub>1-Werte praktisch vollständiger C<sub>α</sub>X-Bindungsspaltung entsprechen, so lässt sich x, das relative Ausmass der C<sub>α</sub>X-Bindungsspaltung bei der betreffenden E2-Reaktion, durch Anwendung von Gleichung (2) abschätzen:

$$x = \log(k^{\text{D}}/k^{\text{H}})_{\text{E2}} / \log(k^{\text{H}}/k^{\text{D}})_{\text{S}_{\text{N}}1} \quad (2)$$

Die letzte Spalte von Tabelle 5 enthält die so ermittelten x-Werte. Für das Beispiel des quaternären Ammonium-Ions steht kein S<sub>N</sub>1-Wert zum Vergleich zur Verfügung, dennoch kann man aus dem gemessenen α-D-KIE abschätzen, dass x eher noch kleiner ist als bei der Reaktion des 2,2-Diäryläthyl-benzolsulfonates. Somit ist im Übergangszustand der E2-Reaktion von

Bromiden die  $C_\alpha X$ -Bindungsspaltung weit und die  $C_\beta H$ -Bindungsspaltung relativ wenig fortgeschritten. Im Übergangszustand der  $E2$ -Reaktion von quaternären Ammonium-Ionen ist dagegen die  $C_\alpha X$ -Bindungsspaltung wenig und die  $C_\beta H$ -Bindungsspaltung relativ weit fortgeschritten. Sulfonsäureester nehmen eine Mittelstellung ein. Weiterhin spielt es offenbar eine bedeutende Rolle, ob die Ausgangsverbindung rein aliphatisch ist oder ob eine oder zwei Arylgruppen in  $\beta$ -Stellung vorhanden sind. Aufgrund der bisher erhaltenen Resultate dürfte es äusserst erfolversprechend sein, die Untersuchungen von sekundären  $\alpha$ -D-KIE bei  $E2$ -Reaktionen weiter auszudehnen.

#### Zusammenfassende Schlussfolgerung

Wie bereits von *Bunnett* [11] erwähnt, sind nun aufgrund dieser Befunde die Ursachen für die Gültigkeit der beiden verschiedenen Orientierungsregeln bei der  $E2$ -Reaktion klar verständlich: Der Übergangszustand der Reaktion der Bromide und Chloride mit ungefähr zur Hälfte fortgeschrittenem  $C_\beta H$ -Bindungsbruch und weitgehendem  $C_\alpha X$ -Bindungsbruch besitzt bereits beträchtlichen Alken-Charakter, der etwa so gross sein dürfte wie der weniger fortgeschrittene der beiden Bindungsbrüche. Es machen sich dann bereits die Einflüsse bemerkbar, die das Alken stabilisieren, und es entsteht vorwiegend das stabilere (am stärksten verzweigte) Alken. Verläuft in den Beispielen der Onium-Ionen die Reaktion andererseits über einen Carbanion-ähnlichen Übergangszustand, so ist diejenige Parallelreaktion am schnellsten, in welcher das am stärksten saure Proton abgelöst und demzufolge das am wenigsten verzweigte Alken gebildet wird.

Erst durch die neueren Untersuchungen konnte mit *Sicherheit* festgestellt werden, dass die Abnahme des primären Wasserstoff-KIE in der Reihe  $Br > O-O_2S-Ar > S(CH_3)_2^+ > N(CH_3)_3^+$  (als austretende Gruppe X) wirklich der Zunahme des Ausmasses der  $H^+$ -Übertragung auf die Base im Übergangszustand entspricht und dass auch in dieser Reihenfolge das Ausmass des  $C_\alpha X$ -Bindungsbruches abnimmt.

#### Struktureinflüsse auf die Übergangszustands-Geometrie

##### Wirkungen von Substituenten am 2-Phenylring

Als ausgewähltes Unterthema sollen hier ferner die Ergebnisse von Untersuchungen behandelt werden, die sich mit dem Einfluss der Struktur der an X gebundenen Alkyl- oder Aralkyl-Gruppe auf die Übergangszustands-Geometrie (d. h. auf die Ausmasse der  $C_\alpha X$ - und  $C_\beta H$ -Bindungsbrüche) befassen. Am besten zu verstehen sind die Wirkungen von Substituenten am 2-Phenylring von 2-Phenyläthylverbindungen. Nach den Resultaten von *Smith* und *Bourns* [22] (Tabelle 6) nehmen die primären  $\beta$ -Deuterium-KIE (2 D in  $\beta$ -Stellung) bei substituierten 2-Phenyläthyltrimethylammonium-Ionen  $Z-C_6H_4-CH_2CH_2-N(CH_3)_3^+$  mit

Tabelle 6: Geschwindigkeitskonstanten,  $\beta$ -Deuterium- und Stickstoff-15-KIE bei  $E2$ -Reaktionen von  $Z-C_6H_4CH_2CH_2-N(CH_3)_3^+$  mit  $C_2H_5O^-$  in Äthanol bei  $40^\circ$  [22]

Z	$10^4 k_H$ [ $\cdot mol^{-1} sec^{-1}$ ]	$k_H/k_D$	$k_{14}/k_{15}$
p-CH <sub>3</sub> O	0,420	2,64	$1,0137 \pm 0,0009$
H	4,33	3,23	$1,0133 \pm 0,0002$
p-Cl	29,9	3,48	$1,0114 \pm 0,0009$
p-CF <sub>3</sub>	1943	4,16	$1,0088 \pm 0,0006$

wachsender Elektronenakzeptorwirkung von Z zu, während die primären Stickstoff-15-KIE abnehmen. Die Variabilität des Stickstoff-15-KIE wird folgendermassen gedeutet: Die Nullpunktenergie der  $C_\alpha N$ -Streckschwingung fällt im Übergangszustand weg, da der Schwingung dort eine aperiodische Bewegung (des Kreuzens der Barriere) entspricht. Die unkompenzierte Nullpunktenergie-Differenz der  $C-^{14}N$ - und  $C-^{15}N$ -Streckschwingungen des Reaktanden bildet die Hauptursache für den normalen Stickstoff-KIE,  $k_{14}/k_{15} > 1$ . Nullpunktenergien von Biegungsschwingungen der brechenden Bindung sind jedoch auch im Übergangszustand noch vorhanden und kompensieren zum Teil die entsprechenden Nullpunktenergien im Reaktanden. Sie werden aber mit fortschreitendem Bindungsbruch weniger bedeutend. Demzufolge ist der  $^{15}N$ -KIE um so höher, je weiter der Bindungsbruch im Übergangszustand fortgeschritten ist. Die Daten in Tabelle 6 zeigen somit an, dass wachsende Elektronenakzeptorfähigkeiten von Z zu weniger vollständigem  $C_\alpha N$ -Bindungsbruch im Übergangszustand führen.

Der primäre  $\beta$ -D-KIE betrifft die Dreizentren- $H^+$ -Übertragung. Nach den erwähnten Ergebnissen von *Thornton* und Mitarbeitern (Tabellen 3 und 4) sind im Fall von  $X = N(CH_3)_3^+$  die Übergangszustände produkt-ähnlich. Die mit steigenden Elektronenakzeptorfähigkeiten von Z wachsenden Werte von  $k_H/k_D$  zeigen also auch abnehmenden  $C_\beta H$ -Bindungsbruch an. Weiterhin haben *Smith* und *Bourns* [22] festgestellt, dass beim Übergang von  $CH_3CH_2N(CH_3)_3^+$  zu  $C_6H_5CH_2CH_2N(CH_3)_3^+$  als Reaktand  $k_{14}/k_{15}$  von  $1,0186 \pm 0,0004$  auf  $1,0133 \pm 0,0002$  sinkt. Das entspricht dem von *Simon* und *Müllhofer* [40] beobachteten Absinken des  $\alpha$ - $^{14}C$ -KIE von 1,06 auf 1,03. Der primäre H-KIE steigt jedoch bei Einführung der Phenylgruppe [22, 40]. Also werden durch die Anwesenheit der 2-Phenylgruppe, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich erhöht, die Ausmasse des  $C_\alpha N$ - und des  $C_\beta H$ -Bindungsbruchs im Übergangszustand verringert.

Über die Wirkungen von Substituenten am 2-Phenylring auf primäre KIE bei  $E2$ -Reaktionen von Sulfonsäureestern sind unseres Wissens bisher noch keine umfassenden Untersuchungen veröffentlicht worden. (Es ist bisher nur bekannt, dass die Wirkungen von p-CH<sub>3</sub>-Gruppen bei Reaktionen von 2,2-Diaryläthylbenzolsulfonaten relativ gering sind [37].) Bei den

Tabelle 7: Werte für  $\rho_Z$  und  $\rho_Y$  bei Reaktionen von  $Z-C_6H_4CH_2CH_2O-O_2S-C_6H_4-Y$  mit  $(CH_3)_3C-O^-$  in t-Butanol bei 40 °C [41].

Y	$\rho_Z$	Z	$\rho_Y$
p-CH <sub>3</sub>	2,49	p-CH <sub>3</sub> O	1,24
H	2,50	p-CH <sub>3</sub>	1,24
p-Br	2,36	H	1,08
p-NO <sub>2</sub>	2,03	m-CH <sub>3</sub> O	1,06
		p-Cl	1,01
		m-Cl	0,94

Reaktionen von substituierten 2-Phenyläthyl-(subst. benzolsulfonaten)  $Z-C_6H_4CH_2CH_2O-O_2S-C_6H_4-Y$  mit Kalium-t-butoxid in t-Butanol sind jedoch Substituentenwirkungen auf die Geschwindigkeitskonstante bestimmt worden. *Banger, Cockerill* und *Davies* [41] vergleichen Hammettsche  $\rho_Z$ -Werte (Variation von Z, Konstanthaltung von Y) für verschiedene Gruppen Y sowie  $\rho_Y$ -Werte (Variation von Y, Konstanthaltung von Z) für verschiedene Gruppen Z (Tabelle 7). Die  $\rho$ -Werte werden als Mass für den Fortschritt der Ladungstrennung im Übergangszustand betrachtet. Aus der Abnahme von  $\rho_Y$  mit wachsender Elektronenakzeptorfähigkeit von Z kann jedoch nicht mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass der Carbanion-Charakter des Übergangszustandes in dieser Richtung abnimmt, denn  $\rho_Y$  muss stärker vom  $C_\alpha X$ -Bindungsbruch beeinflusst sein. Man darf nur den Schluss ziehen, dass das Ausmass des  $C_\alpha X$ -Bindungsbruches mit wachsender Elektronenakzeptorfähigkeit von Z abnimmt. Das geht auch aus dem Vergleich der sekundären  $\alpha$ -D-KIE [38] für die Reaktionen der p-Toluolsulfonate mit  $Z = p-CH_3O, H$  und  $p-Cl$  in Tabelle 5 hervor.

Aufgrund der Arbeit von *Blackwell* et al. [42] ist der primäre  $\beta$ -D-KIE bei der *E2*-Reaktion von subst. 2-Phenyläthylbromid mit Kalium-t-butoxid nur wenig vom Substituenten am Phenylring abhängig (Tabelle 8). Es bestehen hier 2 Möglichkeiten der Deutung: Einerseits kann der Einfluss des Substituenten auf das Ausmass des CH-Bindungsbruches im Übergangszustand wirklich gering sein, andererseits können sich die betreffenden Übergangszustände auch auf dem flachen Teil der Kurve für  $k_H/k_D$  in Abhängigkeit vom Ausmass der  $H^+$ -Übertragung (nahe dem Maximum) befinden. Der schwache Anstieg von  $k_H/k_D$  beim Übergang von p-CH<sub>3</sub>O zu p-NO<sub>2</sub> macht es wahrscheinlich, dass die  $H^+$ -Übertragung doch gerade noch etwas mehr als zur Hälfte vollzogen ist, sofern auch hier erhöhte

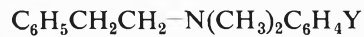
Tabelle 8:  $\beta$ -Deuterium-KIE bei *E2*-Reaktionen von  $Z-C_6H_4CH_2CH_2Br$  mit  $(CH_3)_3C-O^-$  in t-Butanol bei 30 °C [42].

Z	$k_H/k_D$
p-CH <sub>3</sub> O	7,00 ± 0,1
H	8,12 ± 0,1
p-Cl	8,40 ± 0,2
m-Br	8,25 ± 0,1
m-NO <sub>2</sub>	8,7 ± 0,3
p-NO <sub>2</sub>	9,1 ± 0,4

Elektronenanziehung von Z das Ausmass der  $H^+$ -Übertragung erniedrigt.

#### Wirkungen aromatischer Substituenten in der austretenden Gruppe

Tabelle 9 enthält die von *Schmid* und *Bourns* [23] bestimmten  $\beta$ -D- und <sup>15</sup>N-KIE bei der Reaktion von 2-Phenyläthylmethyl(subst. anilinium)-Ionen



mit Natriumäthoxid in Äthanol. Elektronenakzeptorgruppen Y am N-gebundenen Benzolring erhöhen sowohl  $k_H/k_D$  als auch  $k_{14}/k_{15}$ . Das bedeutet, dass durch diese Substituenten im Übergangszustand die  $C_\beta H$ -Bindungslänge erniedrigt und die  $C_\alpha N$ -Bindungslänge erhöht wird. Der noch ziemlich starke Einfluss der relativ entfernten Gruppen Y auf  $k_H/k_D$  weist zudem auf die beträchtliche Kopplung der  $C_\alpha X$ - und  $C_\beta H$ -Bindungsspaltungen hin. (Die Elektronendonorguppen p-CH<sub>3</sub>O und p-CH<sub>3</sub> verursachen dagegen keine merkliche Erniedrigung beider KIE. Sie haben entweder keinen die Fehlergrenzen übersteigenden Einfluss oder erzeugen eine geringfügige Erhöhung. Das mag auf den Sättigungseffekt bei den Substituentenwirkungen dieser Gruppen zurückzuführen sein, die häufig die Reaktivität von aromatisch gebundenen N-Atomen schwächer beeinflussen, als aufgrund ihrer  $\sigma$ -Werte zu erwarten [43].)

Bei den *E2*-Reaktionen von 2,2-Diphenyläthyl-(subst. benzolsulfonaten)  $(C_6H_5)_2CHCH_2O-O_2S-C_6H_4-Y$  mit Natriummethoxid in Methylcellosolve-Lösung hängt der  $\beta$ -Wasserstoff-KIE nur wenig vom Substituenten Y ab ( $k_H/k_T = 12,2$  für Y = H und 12,4 für Y = m-NO<sub>2</sub>). Jedoch beim Übergang zur p-NO<sub>2</sub>-Gruppe ist ein wesentlicher Anstieg von  $k_H/k_D$  von 5,4 auf etwas über 6 [44] beobachtet worden. Bei den Reaktionen der Verbindungen  $Z-C_6H_4CH_2CH_2O-O_2S-C_6H_4-Y$  nehmen die  $\rho_Z$ -Werte mit wachsender Elektronenakzeptorfähigkeit von Y ab. Grössere Änderungen erzeugen dabei die Gruppen p-NO<sub>2</sub> und p-Br (Tabelle 7). Somit bewirken Elektronenakzeptorgruppen an der Stelle von Y eine Verringerung des Ausmasses der  $C_\beta H$ -Bindungsspaltung auch im Übergangszustand der *E2*-Reaktionen von Sulfonsäureestern.

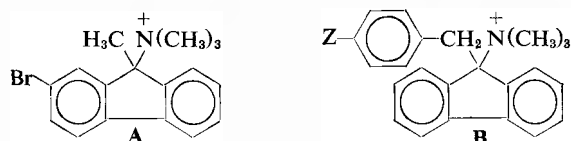
#### Einfluss von Substituenten am $\alpha$ -ständigen C-Atom

Aufgrund der Betrachtungen von *Bunnett* [11] wird erwartet, dass  $\alpha$ -ständige Alkyl- oder Arylgruppen, die

Tabelle 9:  $\beta$ -Deuterium- und Stickstoff-15-KIE bei *E2*-Reaktionen von  $C_6H_5CH_2CH_2N^+(CH_3)_2C_6H_4Y$  mit  $C_2H_5O^-$  in Äthanol bei 40 °C [23].

Y	$k_H/k_D$	$k_{14}/k_{15}$
p-CH <sub>3</sub> O	4,70	1,0119 ± 0,0007
p-CH <sub>3</sub>	4,61	1,0113 ± 0,0006
H	4,50	1,0112 ± 0,0008
p-Cl	4,53	1,0130 ± 0,0007
m-CF <sub>3</sub>	5,00	1,0132 ± 0,0006
p-CF <sub>3</sub>	5,39	-

ja die  $C_\alpha X$ -Bindungsspaltung erleichtern, ebenfalls zu einem Übergangszustand mit relativ wenig fortgeschrittener  $C_\beta H$ -Bindungsspaltung führen. Experimentelle Daten von  $\beta$ -D-KIE sind vorhanden für  $E2$ -Reaktionen von quaternären Ammonium-Ionen, die ein Fluoren-Ringsystem enthalten. Bei der Reaktion



von **A** mit Natriumäthoxid in Äthanol bei 40 °C finden *Smith* und *Tsui* [45] einen  $\beta$ -D-KIE von 6,17. Dieser hohe Wert lässt den Schluss zu, dass im Übergangszustand das Wasserstoffion eine annähernd zentrale Lage zwischen C-Atom und Base einnimmt (d.h. es ist etwa zur Hälfte übertragen). Das steht im Gegensatz zu dem, was sonst im Fall von  $X = N(CH_3)_3^+$  zu beobachten ist, und bestätigt den vorausgesagten starken Einfluss der beiden Benzolringe in  $\alpha$ -Stellung. Besonders interessant sind ferner die von *Smith* und *Tsui* [46] bei Reaktionen von Verbindungen des Typs **B** gemessenen  $\beta$ -D-KIE (Tabelle 10). Diese sind das einzige bisher bekannte Beispiel, in welchem bei einer  $E2$ -Reaktion  $k_H/k_D$  mit wachsender Elektronenakzeptorfähigkeit von **Z** sinkt. Das kann nur durch eine weitere Verringerung des Ausmasses der  $H^+$ -Übertragung im Übergangszustand gedeutet werden (Reaktand-Ähnlichkeit). Dafür spricht auch der niedrige  $\rho$ -Wert von + 1,33 (im Gegensatz zu  $\rho = + 3,66$  für die Werte von  $k$  in Tabelle 6).

Leider können die Daten von *Ford* und *Pietsek* [47] für die Reaktion von 1-Arylpropylbromid in Gegenwart von Tetrabutylammoniumbromid hier nicht verwertet werden, da die Bimolekularität dieser Reaktion nicht gesichert ist. Tetrabutylammoniumperchlorat erzeugt die gleiche Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung wie das Bromid. Es handelt sich also möglicherweise nur um Salzeffekte auf die  $E1$ -Reaktion und nicht um eine parallellaufende  $E2$ -Reaktion. Für eine reine  $E1$ -Reaktion spricht auch der gefundene hohe  $\alpha$ -D-KIE, der ebenso gross wie der für die  $S_N1$ -Solvololyse zu erwartende Wert ist.

#### Theoretische Betrachtungen

Das Problem der Strukturabhängigkeit der Reaktivität bei  $E2$ -Reaktionen hängt weitgehend mit der Frage

Tabelle 10:  $\beta$ -Deuterium-KIE bei  $E2$ -Reaktionen von 9-(subst. Benzyl)fluoren-9-trimethylammonium-Ionen mit  $C_2H_5O^-$  in Äthanol bei 60 °C [46].

Z	$k_H/k_D$
p-CH <sub>3</sub> O	5,91
p-CH <sub>3</sub>	5,75
H	5,61
p-Cl	5,34
p-Br	5,10
p-CF <sub>3</sub>	4,15

des relativen Fortschrittes der  $C_\alpha X$ - und  $C_\beta H$ -Bindungsbrüche im Übergangszustand zusammen. Zum Verständnis der Struktureinflüsse auf die letzteren sind bisher nur relativ einfache theoretische Modelle angewandt worden, die vorerst nur zu qualitativen, aber dennoch sehr brauchbaren Aussagen führen.

Bei den Betrachtungen von *Thornton* [48] handelt es sich um eine einfache mathematische Formulierung von Ideen, die im wesentlichen zum *Hammond*-Postulat [28] führen. Zur Veranschaulichung des Einflusses eines Substituenten wird einer parabolischen Energiebarriere eine lineare Störfunktion überlagert. Sinkt die Störfunktion mit wachsender Bindungslänge, so wird die Position des Energiemaximums zu einer kleineren Bindungslänge verschoben; steigt die Störfunktion, so tritt Verschiebung in entgegengesetzter Richtung ein. Dieses Modell ist völlig ausreichend zum qualitativen Verständnis der Struktureinflüsse auf das Ausmass des  $C_\beta H$ -Bindungsbruches im Übergangszustand der  $E2$ -Reaktion. Das liegt offenbar zum grossen Teil daran, dass in fast allen bisher bekannten Beispielen der  $C_\beta H$ -Bindungsbruch relativ weit fortgeschritten ist. (Weiterhin betrachtet *Thornton* [29, 30, 48] den Einfluss der Störfunktion auf gekoppelte Bewegungen orthogonal zur Reaktionskoordinate, die ein Energieminimum durchlaufen, da es sich um Schwingungen handelt. Dort weist die Wirkung der Störung in die andere Richtung.)

In jedem Fall besser ist ein Modell, in welchem die potentielle Energie von (mindestens) 2 Koordinaten abhängt, also sowohl eine Funktion der  $C_\beta H$ - als auch der  $C_\alpha X$ -Bindungslänge ist. Ein solches hat *O'Ferrall* vorgeschlagen und diskutiert. In den folgenden Betrachtungen wird im wesentlichen das Modell von *O'Ferrall* [49] angewandt, wobei jedoch zum Teil die Gedankengänge und Schlussfolgerungen etwas abweichen. Man verwendet in diesem Modell graphische Darstellungen, in denen die Verlängerung der  $C_\beta H$ -Bindung die  $x$ -Koordinate und die Verlängerung der  $C_\alpha X$ -Bindung die  $y$ -Koordinate bildet (jeweils relativ zur stabilen Bindungslänge im Reaktand). Die  $z$ -Koordinate bedeutet die potentielle Energie. Um eine Veranschaulichung in der Papierebene zu ermöglichen, werden in der graphischen Darstellung Linien gleicher potentieller Energie (Höhenlinien entsprechend) gezeichnet. Ein bestimmter Punkt auf der positiven  $x$ -Achse entspricht den Produkten der heterolytischen  $C_\beta H$ -Bindungsspaltung (Carbanion +  $BH^+$ ), und ein bestimmter Punkt auf der positiven  $y$ -Achse entspricht den Produkten der heterolytischen  $C_\alpha X$ -Bindungsspaltung (Carboniumion +  $X^-$ ). Weiterhin entspricht ein bestimmter Punkt in der  $xy$ -Ebene (die rechte obere Ecke der graphischen Darstellung) den Produkten der konzentrierten  $E2$ -Reaktion. Sowohl bei Bewegung auf der  $x$ -Achse als auch bei Bewegung auf der  $y$ -Achse ist ein Energieberg zu überwinden. Bei einer möglichen konzentrierten Reaktion hat die gekrümmte Energiefläche die Besonderheit, dass ein Tal (anschaulicher:

eine Passstrasse) von der Ecke links unten (Reaktanden) zur Ecke rechts oben (Produkte der *E2*-Reaktion) verläuft. In diesem befindet sich an einer bestimmten Stelle ein Sattelpunkt, der dem Übergangszustand der *E2*-Reaktion entspricht. Zu jeder Seite des Tals, links oben und rechts unten, befindet sich ein Energieberg. Offenbar verläuft bei fast allen bekannten *E2*-Reaktionen der mittlere Teil des Tals mit dem Sattelpunkt im Bereich zwischen Diagonale und *x*-Achse. Das bedeutet, dass in diesen Beispielen der  $C_{\beta}H$ -Bindungsbruch (zumindest etwas) stärker an der Bildung des Übergangszustandes beteiligt ist als der  $C_{\alpha}X$ -Bindungsbruch. Die Bewegung des Durchlaufens des Sattelpunktes in Talrichtung hat eine höhere *x*-Komponente. Demzufolge bewirken alle Einflüsse auf die Stabilität des Carbanions relativ zum Reaktand eine Verschiebung der *x*-Koordinate ( $C_{\beta}H$ -Bindungslänge) des Sattelpunktes, deren Richtung mit der Voraussage des Hammond-Postulats übereinstimmt. Die Verschiebung der *y*-Koordinate ( $C_{\alpha}X$ -Bindungslänge) erhält dabei das gleiche Vorzeichen wie diejenige der *x*-Koordinate, ihr Betrag ist jedoch kleiner.

Eine Strukturänderung, welche die Produkte der  $C_{\alpha}X$ -Bindungsspaltung stabilisiert, ist gleichbedeutend mit einer Erniedrigung des Berges links oben im Diagramm. Dadurch wird der Verlauf des Tals senkrecht zu seiner Richtung etwas zur Diagonalen hin verschoben. Der Sattelpunkt erhält dann einen kleineren *x*-Wert aber einen grösseren *y*-Wert, d.h. der Übergangszustand wird bei weniger  $C_{\beta}H$ -Bindungsspaltung und mehr  $C_{\alpha}X$ -Bindungsspaltung erreicht. Entsprechenderweise ist eine Strukturänderung, die die  $C_{\alpha}X$ -Bindungsspaltung erschwert, gleichbedeutend mit einer Erhöhung des Berges links oben. Diese bewirkt eine Verschiebung des Talverlaufs nach unten und des Sattelpunktes auf die Position des Carbanions zu. Der Übergangszustand wird dann bei weiter fortgeschrittener  $C_{\beta}H$ -Bindungsspaltung aber bei weniger fortgeschrittener  $C_{\alpha}X$ -Bindungsspaltung erreicht. Durch Anwendung dieses Modells lassen sich also die im Vorhergehenden beschriebenen experimentellen Ergebnisse zwanglos erklären.

#### Anmerkung

Bordwell [50] hatte im Jahre 1972 vorgeschlagen, dass einige der im vorhergehenden behandelten Reaktionen nicht nach einem konzertierten *E2*-Mechanismus, sondern nach einem mehrstufigen Ionenpaar-Mechanismus verlaufen. Die vorgebrachten Einwände gegen den *E2*-Mechanismus für die betreffenden Beispiele wurden jedoch kürzlich von Saunders [51] widerlegt.

#### Literatur

- W. Hanhart und C. K. Ingold: J. chem. Soc. 1927, 997.
- E. D. Hughes: J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 708.
- S. J. Cristol: J. Amer. chem. Soc. 69 (1947) 338.
- J. Hine, R. Wiesboeck und O. B. Ramsay: J. Amer. chem. Soc. 83 (1961) 1222.
- C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1953.
- H. C. Brown und Moritani: J. Amer. chem. Soc. 75 (1953) 4112, 76 (1954) 455;
- H. C. Brown, I. Moritani, M. Nakagawa und Y. Okamoto: J. Amer. chem. Soc. 77 (1955) 3607, 3610, 3614, 3619;
- H. C. Brown, I. Moritani, M. Nakagawa, Y. Okamoto und O. H. Wheeler: J. Amer. chem. Soc. 78 (1956) 2190, 2193, 2197, 2199, 2203.
- D. J. Cram, F. D. Greene und C. H. DePuy: J. Amer. chem. Soc. 78 (1956) 790.
- V. J. Shiner und M. L. Smith: J. Amer. chem. Soc. 80 (1958) 4095.
- W. H. Saunders und R. A. Williams: J. Amer. chem. Soc. 79 (1957) 3712.
- D. V. Banthorpe, E. D. Hughes und C. K. Ingold: J. chem. Soc. 1960, 4054.
- J. F. Bunnett: Angew. Chem. 74 (1962) 731; Angew. Chem. Internatl. Ed. 1 (1962) 225.
- P. S. Skell und C. R. Hauser: J. Amer. chem. Soc. 67 (1945) 1661.
- D. G. Hill, B. Stewart, S. W. Kantor, W. A. Judge und C. R. Hauser: J. Amer. chem. Soc. 76 (1954) 5129.
- E. M. Hodnett und J. J. Flynn: J. Amer. chem. Soc. 79 (1957) 2300.
- P. J. Smith und A. N. Bourns: Can. J. Chem. 48 (1970) 125.
- W. H. Saunders und D. H. Edison: J. Amer. chem. Soc. 82 (1960) 138.
- V. J. Shiner: J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 5285.
- L. Melander: Isotope Effects on Reaction Rates, Ronald Press, New York 1960.
- C. J. Collins und N. S. Bowman: Isotope Effects in Chemical Reactions, Van Nostrand Reinhold, New York 1970.
- A. Fry, in: C. J. Collins und N. S. Bowman, Isotope Effects in Chemical Reactions, Van Nostrand Reinhold, New York 1970, S. 387.
- G. Ayrey, A. N. Bourns und V. A. Vyas: Can. J. Chem. 41 (1963) 1759;
- A. N. Bourns und P. J. Smith: Proc. chem. Soc. 1964, 366;
- P. J. Smith und A. N. Bourns: Can. J. Chem. 50 (1972) 2332.
- E. M. Hodnett und J. J. Sparapany: Pure Appl. Chem. 8 (1964) 385.
- P. J. Smith und A. N. Bourns: Can. J. Chem. 52 (1974) 749.
- P. Schmid und A. N. Bourns: Can. J. Chem. 53 (1975) 3513.
- W. H. Saunders, A. F. Cockerill, S. Asperger, L. Klasing und D. Stefanovic: J. Amer. chem. Soc. 88 (1966) 848.
- H. Simon und G. Müllhofer: Chem. Ber. 96 (1963) 3167.
- E. M. Hodnett und W. J. Dunn: J. Org. Chem. 32 (1967) 4116.
- F. H. Westheimer: Chem. Reviews 61 (1961) 265.
- G. S. Hammond: J. Amer. chem. Soc. 77 (1955) 334.
- L. J. Steffa und E. R. Thornton: J. Amer. chem. Soc. 85 (1963) 2680, 89 (1967) 6149.
- D. A. Winey und E. R. Thornton: J. Amer. chem. Soc. 97 (1975) 3102.
- R. L. Schowen: Progr. Phys. Org. Chem. 9 (1972) 275, dort weitere Referenzen.
- V. J. Shiner, W. E. Buddenbaum, B. L. Murr und G. Lamaty: J. Amer. chem. Soc. 90 (1968) 418.
- V. J. Shiner, M. W. Rapp, E. A. Halevi und M. Wolfsberg: J. Amer. chem. Soc. 90 (1968) 7171.
- V. J. Shiner und W. Dowd: J. Amer. chem. Soc. 93 (1971) 1029;
- V. J. Shiner und R. D. Fisher: J. Amer. chem. Soc. 93 (1971) 2551.
- V. J. Shiner: in: C. J. Collins und N. S. Bowman, Isotope Effects in Chemical Reactions, Van Nostrand Reinhold, New York 1970, S. 90.
- S. Asperger, N. Ilakovac und D. Pavlovič: J. Amer. chem. Soc. 83 (1961) 5032.
- A. Ghanbarpour und A. V. Willi: Liebigs Ann. Chem. 1975, 1295.
- A. F. Cockerill: J. chem. Soc. (B) 1967, 964.
- K. T. Finley und W. H. Saunders: J. Amer. chem. Soc. 89 (1967) 898.

- 40 *H. Simon* und *G. Müllhofer*: Chem. Ber. 97 (1964) 2202.  
 41 *J. Banger*, *A. F. Cockerill* und *G. L. O. Davies*: J. chem. Soc. (B) 1971, 498.  
 42 *L. F. Blackwell*, *P. D. Buckley*, *K. W. Jolley* und *A. K. H. MacGibbon*: J. chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 169.  
 43 Siehe z. B.: *A. V. Willi*: Helv. Chim. Acta 40 (1957) 2019.  
 44 *A. V. Willi*: Helv. Chim. Acta 49 (1966) 1725.  
 45 *P. J. Smith* und *S. K. Tsui*: Tetrahedron Lett. 1973, 61.  
 46 *P. J. Smith* und *S. K. Tsui*: J. Amer. chem. Soc. 95 (1973) 4760.  
 47 *W. T. Ford* und *D. J. J. Pietsek*: J. Amer. chem. Soc. 97 (1975) 2194.  
 48 *E. R. Thornton*: J. Amer. chem. Soc. 89 (1967) 2915.  
 49 *R. A. More O'Ferrall*: J. chem. Soc. (B) 1970, 274.  
 50 *F. G. Bordwell*: Accounts Chem. Research 5 (1972) 374.  
 51 *W. H. Saunders*: Accounts Chem. Research 9 (1976) 19.

## Vortragsreferate

### Université de Genève

October 7, 1976

*C. A. Bunton* (University of California, Department of Chemistry, Santa Barbara, Calif. 93106/USA)

#### Micellar Catalysis and Inhibition

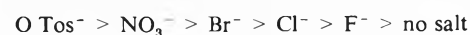
The mechanisms of reactions in condensed phases have generally been studied in homogeneous solution, but submicroscopic interfaces provide interesting reaction environments which model to some extent interfaces in biological systems. Such interfaces exist between polyelectrolytes, cyclodextrins or micelles and solvent, which is often water. Micelles are aggregates of surfactants (amphiphiles, detergents), which have hydrophobic and hydrophilic character and in water interactions between the hydrophobic moieties, usually *n*-alkyl groups, may overcome the electrostatic repulsions between polar or ionic head groups when the surfactant concentration exceeds a critical value, the critical micelle concentration (cmc). Aggregation can be detected by changes in such properties as surface tension, refractive index and light scattering. Micelles are approximately spherical, except at high concentrations or with some added salts, and in water the hydrophobic alkyl groups are in the hydrocarbon like core and the polar or ionic head groups are at the micellar surface. The aggregation number is usually greater than 50 and increases with increasing hydrophobicity of the organic moiety and is usually larger for nonionic than for otherwise similar ionic micelles. These factors also decrease the cmc as do added salts which reduce the coulombic repulsions in an ionic micelle. The cmc of the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (CTABr),  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3\text{Br}$  is ca.  $9 \times 10^{-4} \text{ M}$ , and for  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NMe}_3\text{Br}$  it is ca.  $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ . A typical synthetic anionic surfactant is  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  (NaLS, SDDS), and most nonionic surfactants, e.g., Brij or Triton are polyethylene oxides with hydrophobic end groups. Hydrophobic interactions depend upon water structure which can be disrupted by many polar hydroxylic solvents, which therefore break up micelles, but in apolar aprotic solvents reverse micelles can form with the ionic or polar groups in the interior.

Micelles in water are in a dynamic equilibrium with monomeric surfactant, and they attract nonpolar solutes from bulk water. They can also attract, or repel, ionic reagents, depending on their charge, so that a cationic micelle may catalyze an anion-

molecule reaction by bringing both reactants together on the surface, in the so called Stern layer [1-3]. Such a micelle should inhibit a cation-molecule reaction. The micelle may also affect rates of unimolecular reactions by providing a submicroscopic reaction environment. Some examples are [1-3] (see table 1).

Nonionic micelles often have little or no effect upon reaction rate, although hydrophobic substrates may be taken into the micellar interior and protected from ionic reactants [4].

Added electrolytes typically reduce micellar catalysis, with the effect increasing with decreasing charge density of the counter ion to the micelle [1-3], e.g., for reactions of nucleophilic anions ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) with carboxylic or phosphate esters catalyzed by cationic micelles the salt inhibition follows the sequence:



Anomalous salt effects have been observed in unimolecular decarboxylations catalyzed by cationic micelles, and they are ascribed to changes in the micellar surface [5], but in general the important effects are due to competition between an ionic reactant and inert added salt for the ionic micelle.

Both micellar catalysis and inhibition can be treated in terms of a distribution of reactants between micelles and bulk solvent [1, 3, 6], i.e., the micelles are treated as if they were a separate (pseudo) phase. Thus for catalyzed unimolecular reactions the rate constants increase to plateaux when all the substrate is incorporated into the micelles, but for catalyzed reactions of higher molecularity rate maxima are generally observed because two (or more) reactants are distributed between solvent and the micelles.

Functional micelles in which an amino or hydroxy group is bound to the surfactant are often very effective at speeding reactions such as deacylation, dephosphorylation and nucleophilic addition or substitution. The reactive function generally acts as a nucleophile [1, 3], except that phosphorylation by an imidazole derived surfactant probably involves general base catalysis [6].

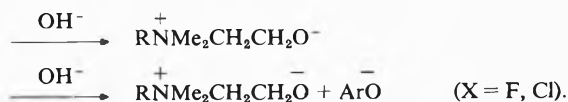
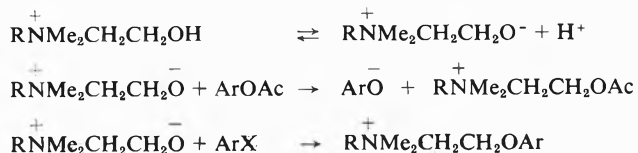
Micelles can change reaction products, and control the stereochemistry of deamination and  $\text{S}_{\text{N}}1$  reactions [9], and stereospecific catalysis has been observed using a functional cationic surfactant derived from L-histidine [10].

Micelles catalyze reactions by bringing reactants together in a small volume element at the interface, and by providing a submicroscopic reaction medium, which is their only role in unimolecular reactions. The catalysis by cationic micelles is generally largest for reactions in which the transition state has a delocalized negative charge. These medium effects of the micelle can be

Table 1

	Effect on reaction rate
$\text{HO}^- + \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OPO}(\text{OPh})_2 \rightarrow \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^- + (\text{PhO})_2\text{PO}_2^-$	cationic, +; anionic, -
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{R}_2'\text{C}(\text{OR})_2 \rightarrow \text{R}_2'\text{CO} + 2 \text{ROH}$	cationic, -; anionic, +
$\text{PhCH}(\text{CN})\text{CO}_2^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{PhCHCN} \xrightarrow{\text{fast}} \text{PhCH}_2\text{CN}$	cationic, +; anionic, 0
$\text{PhCHBrCH}_2\text{CO}_2^- \rightarrow \text{PhCH}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^- \xrightarrow{\text{fast}} \text{PhCH}=\text{CH}_2$	cationic, -; anionic, 0

(+  $\equiv$  increase; -  $\equiv$  decrease; 0  $\equiv$  no effect)



rationalized on the assumption that water will interact most effectively with small high charge density ions, e. g.,  $\text{—O}^-$ , whereas a micelle will interact most readily with ions whose charge is highly dispersed (c. f. ref. 11). Summarized by the author

#### References

- 1 E. J. Fendler and J. H. Fendler: Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems, Academic Press, New York 1975.
- 2 P. Mukerjee: Adv. Colloid Interfac. Sci. 1 (1967) 241; C. Tanford: The Hydrophobic Effect, Wiley Interscience, New York 1973.
- 3 C. A. Bunton: Prog. Solid State Chem. 8 (1970) 239; E. H. Cordes and C. Gitler: Prog. Bioorg. Chem. 2 (1973) 1; Reaction Kinetics in Micelles, E. H. Cordes, ed., Plenum Press, New York 1973.
- 4 C. A. Bunton and L. Robinson: J. Org. Chem. 34 (1969) 773.
- 5 C. A. Bunton, M. J. Minch, L. Sepulveda and J. Hidalgo: J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 3262.
- 6 J. M. Brown, C. A. Bunton and S. Diaz: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 971 (1974).
- 7 K. Martinek, A. V. Levashov and I. V. Berezin: Tetrahedron Lett. (1975) 1245.
- 8 C. A. Bunton and S. Diaz: J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 5663.
- 9 R. A. Moss, C. J. Talkowski, D. W. Reger and C. E. Powell: J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 3215; C. H. Sukenik, B.-A. Weissman and R. G. Bergman: J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 445; K. Okamoto, T. Kinoshita and H. Yoneda: J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1975) 922.
- 10 J. M. Brown and C. A. Bunton: J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1974) 969.
- 11 R. G. Pearson and J. Songstad: J. Am. Chem. Soc. 89 (1969) 1827.

## Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie Basel

### 24. Hauptversammlung vom Freitag, den 19. November 1976 in Küsnacht ZH

Die 24. Hauptversammlung fand auf Einladung der Firma Perkin-Elmer AG an deren Geschäftssitz in Küsnacht ZH statt. Der Präsident der Gesellschaft, Dr. J. T. Clerc, begrüßte die im Festsaal des Hotels Sonne versammelten Teilnehmer, die Gäste sowie den Leiter des Verkaufsbüros der Firma Perkin-Elmer, Herrn P. R. Ponetz. Herr Ponetz hiess die Tagungsteilnehmer herzlich willkommen und leitete dann zum wissenschaftlichen Teil der Tagung über, der unter dem Thema: «Neue Techniken bei alten bewährten Methoden» stand und ganz von Mitarbeitern der Gastgeberfirma bestritten wurde. Die folgenden Autoreferate informieren kurz über Art und Inhalt der gehaltenen Vorträge.

Dr. D. P. May: «UV-spektrophotometrische und fluorimetrische Detektoren variabler Wellenlänge in der Flüssig-Chromatographie.» UV-Detektoren fester (254 nm) oder variabler Wellenlänge sind die in der Flüssig-Chromatographie am häufigsten benutzten Detektoren. Die freie Wahl der Wellenlänge bringt wichtige analytische Vorteile mit sich, wie zum Beispiel erhöhte Empfindlichkeit oder Selektivität sowie die Möglichkeit, die Anwesenheit von eluierten Komponenten zu bestätigen oder gar zu identifizieren (Absorbance Ratioing Spektrum aufnehmen). Für Substanzen, die fluoreszieren, weist ein Fluoreszenz-Detektor noch höhere Selektivität und Empfindlichkeit auf. Ein neuer Fluoreszenz-Detektor mit Mikrodurchflussküvette und variabler Anregungs- und Emissions-Wellenlänge wurde beschrieben. Die Leistungsfähigkeit des Detektors wurde dargestellt an Hand der Bestimmung von Riboflavin in Milch und Urin sowie vom Nachweis polyzyklischer Aromaten.

M. A. Müller: «Elementspezifische Detektoren in der Gaschromatographie.» Die vielseitigen Möglichkeiten von elementspezifischen Detektoren erlauben es, in der Spurenanalytik kleinste Substanzmengen sicher zu identifizieren. Durch die Selektivität dieser Detektoren wird die Probenvorbereitungszeit verkürzt. Folgende Detektorsysteme wurden besprochen: Phosphor-Stickstoffdetektor (PND), Flammenphotometerdetektor (FPD) und der Elektroneneinfangdetektor (ECD). Der lineare Bereich, die Selektivität und die Stabilität dieser Detektoren wurden mit Chromatogrammen dokumentiert.

P. R. Ponetz: «IR-spektrophotometrische Techniken in der Dünnschicht- und Flüssig-Chromatographie.» Bei Verwendung von geeignetem Zubehör sind die IR-spektroskopischen Mikromethoden durchaus als Routine-Methoden einzustufen. Wegen des

relativ geringen Zeit- und Kostenaufwands wird diesen Methoden in letzter Zeit grösseres Interesse entgegengebracht und ob- schon nicht ganz neu, bieten sie doch neue zusätzliche analytische Möglichkeiten. Die «Wick-Stick»- oder Kapillarrohr-Technik, die Methode von deKlein, wird für den Transfer dünn-schicht-chromatographisch getrennter Substanzen in KBr-Mikro-press-linge empfohlen, die Mikro-MIR-Methode für die Fraktionen der Flüssig-Chromatographie. Auch 0,3  $\mu\text{l}$ -volumige Mikrokü- vetten eignen sich direkt. Die nachzuweisenden Substanzmengen sollten zwischen 100 ng und 15  $\mu\text{g}$  für die direkte und zwischen 100 und 1 ng für die computerunterstützte IR-Spektroskopie be- tragen.

Dr. P. U. Zoller: «Metallspuren-Bestimmung in organischen Materialien mittels flammenloser AAS.» Die meisten der heute im Handel erhältlichen Vorrichtungen für flammenloses Atomisieren sehen auch die Möglichkeit der Vorgabe fester Proben vor. Am Beispiel der Graphitrohrküvette HGA-74/76 und diversen analy- tischen Aufgaben aus Lebensmittel- und aus Kunststoffchemie wurden Praxis, Möglichkeiten und Grenzen dieser Methodik auf- gezeigt und erörtert.

Dr. P. U. Zoller: «Derivative UV/VIS-Spektroskopie.» Die quan- titative Auswertung von Absorptionsspektren ist mit Schwierig- keiten verbunden, wenn die zu bestimmende Substanz im Bereich einer Absorption einer Begleitsubstanz absorbiert. Die photo- metrisch oder elektronisch gebildete Differentialfunktion – erste oder zweite Ableitung – der Extinktionskurve ist deutlicher und genauer auswertbar. Sie kann sowohl für verfeinerte Identifika- tion als auch für Gehaltsbestimmung dienen, dies auch in trüben, lichtstreuenden Medien.

Nach dem gemeinsamen Mittagessen leitete der Präsident zum geschäftlichen Teil der Hauptversammlung über, der gemäss der Traktandenliste abgewickelt wurde. Hervorgehoben wurde, dass wieder eine erfreuliche Zahl von Neumitgliedern geworben wer- den konnte.

Nach Abschluss des geschäftlichen Teils gab Herr P. R. Ponetz einen Einblick in die Geschichte, die Aufgaben und die Organi- sation des Verkaufsbüros der Perkin-Elmer AG und lud die Teilnehmer zu einer Besichtigung der Geschäftsräume ein, in deren Verlauf Gelegenheit bestand, sich über neue, von Perkin- Elmer hergestellte Geräte, deren Funktion und Eigenschaften, eingehend zu informieren.

R. Kübler

# Praxis, Technik

## Automation in der chemischen Analyse

Hans König, Blendax-Werke R. Schneider GmbH & Co., Mainz



Automation ist ein Schlagwort, das besonders von den Geräteherstellern, auch von denen analytischer Apparaturen, viel benutzt wird und auch wohl viel missbraucht wird. So spricht der eine Hersteller schlechtweg von einer Zeitschaltuhr, die das Ein- und Ausschalten eines Gerätes bewirkt, beim anderen geht dasselbe effektiv als automatische Zeitprogrammierung in die Verkaufsargumentation ein. Dieses Beispiel mag zeigen, dass wirklich nicht alles Automation ist, was so bezeichnet wird. Meist handelt es sich keineswegs um eine echte Automation, sondern um eine vorteilhafte, durchaus sinnvolle und wünschenswerte Mechanisierung.

Für eine echte Automation sind in der analytischen Chemie die einzelnen Verfahrensschritte

1. die Probennahme
2. der analytische Messvorgang
  - a) Probenvorbereitung
  - b) Probenmessung
3. die Auswertung der Messergebnisse
  - a) Datenerfassung
  - b) Datenverarbeitung
  - c) Datenauswertung

zu automatisieren, d.h. mit Selbstkontrolle, Selbstkorrektur und Anpassung an veränderte Voraussetzungen zu versehen.

Für die Durchführung halbautomatischer Analysenabläufe sind durchaus realisierbare Vorschläge gemacht worden, und es gibt bereits im Handel eine Reihe von halbautomatisch arbeitenden Analysengeräten, bei denen nur noch die Probenaufgabe von Hand erfolgen muss.

Eine entsprechend qualifizierte Probennahme hingegen ist kaum für einfache Fälle möglich. Zwei- oder Mehr-

phasensysteme, Komponentengemische unterschiedlicher Dichte und Flüchtigkeit geben Probleme auf, die in den meisten Fällen noch nicht einmal ausreichend durchdacht, geschweige denn gelöst sind. Mit der steigenden Messempfindlichkeit der analytischen Verfahren steigen die Anforderungen an die Probennahmesysteme. Die Zuverlässigkeit der Probennahme entscheidet, ob der inzwischen sehr gross gewordene analytische messtechnische Aufwand gerechtfertigt ist und die mitunter wirtschaftlich sehr bedeutenden Schlussfolgerungen aus analytischen Messergebnissen richtig sind. Die Probennahme weist ebenso wie die Analyse selbst einen vom Vorgehen abhängigen systematischen Fehler und einen nur vom Verfahren beeinflussbaren unsystematischen Fehler auf. Während die Standardabweichung des unsystematischen Fehlers durch genügend häufige Wiederholungsmessungen ermittelt werden kann, ist die Entdeckung und Beseitigung systematischer Probennahmefehler mitunter ganz erheblich erschwert. Die Automation der Probennahme ist schwieriger als die Automation des analytischen Messvorgangs.

Aber wenn auch der vollautomatische Untersuchungsablauf nur in Einzelfällen möglich ist, ist doch bereits mit der Mechanisierung und dem Einbau von Automatisierungseinseln eine erhebliche Verbesserung gegenüber der manuellen Arbeitstechnik zu erzielen. Bei ausgesprochenen Routineuntersuchungen mit gleichmässigem und zahlenmässig hohem Untersuchungsanfall wird die geschlossene Automatisierungseinseln mit vollmechanisiertem Untersuchungsablauf und Ergebnisregistrierung zweckmässig sein. Für wissenschaftliche Arbeiten kann das sich selbständig kontrollierende Analysengerät mit angeschlossener Registrierung oder mit Messwertausgang für die Datenverarbeitung die beste Lösung sein, ohne dass irgendwelche Wünsche hinsichtlich einer automatischen Probenvorbereitung bestehen. Vollautomatisierte Laboruntersuchungen im Sinne echter Automation sind in erster Linie nur auf wenige Spezialfälle beschränkt.

Im folgenden werden als Beispiele einige Geräte beschrieben, die einen halbautomatischen Analysenablauf als sogenannte Automatisierungseinseln durchzuführen gestatten. Hier sind an erster Stelle die sogenannten «AutoAnalyzer» zu erwähnen. Sie sind bereits in ihrer einfachsten Form mit Probennehmer ausgestattet, bei denen sich die Proben in Plastikbehältern auf einem Teller befinden. Sie werden nacheinander automatisch in das System eingesaugt. Eine nachfolgend geschaltete Portionierpumpe pumpt Proben

\* Prof. Dr. Hans König, Schöne Aussicht 35, D-6200 Wiesbaden

und Reagentien durch ein Schlauchsystem. Diese Stufe entspricht beim manuellen Verfahren dem Pipettieren, Wägen, Messen, Zugeben von Reagentien, Verdünnen usw. Eine Mischschlange besorgt das Mischen, und ein Dialysator trennt interferierende Substanzen von der Reaktionsmischung. Er automatisiert viele einzelne Schritte wie z.B. Ausfällen, Filtrieren, Destillieren, Zentrifugieren u. a. Ein Heizbad entspricht dem Wärmegefäß, in dem z.B. Analysenproben zur Entwicklung einer Farbreaktion erwärmt werden. Die quantitative Bestimmung erfolgt bei fast allen automatischen Analysengeräten photometrisch bei einer spezifischen Wellenlänge. Proben- und Eichlösungen werden dabei unter gleichen Bedingungen in derselben Durchflussküvette gemessen. Die Analyseergebnisse werden mit einem Schreiber auf einen ständig ablaufenden Registrierstreifen aufgezeichnet. Mit Komparatoren werden die aufgezeichneten Analysenwerte in Konzentrationseinheiten übersetzt, wobei logarithmische Umrechnungen entfallen. Mehrkanalschreiber für Simultanaufzeichnungen sind verfügbar. Ein on-line-Computersystem überwacht die Analyse und signalisiert Fehler. Mit einer ganzen Reihe von Zusatzgeräten kann der Analysenablauf den praktischen Erfordernissen optimal angepasst werden.

Diese Art des halbautomatischen Analysenablaufes lässt sich besonders gut in Laboratorien von Krankenhäusern oder bei der Kontrolle des Umweltschutzes einsetzen, wo zahlreiche gleiche Untersuchungen täglich durchgeführt werden müssen. Die Analysenautomaten, die für diese Zwecke entwickelt worden sind, erfordern ein Minimum an Schreiberarbeit und schließen gleichzeitig Übertragungsfehler aus. Kennzeichnungssystem, Probenindikation und Laborbericht verwenden IBM-Lochkarten, bestehend aus Stammschnitt mit den Patienten-Daten und Code für die Laboruntersuchung sowie mit 2 Abrissen, die die Probe begleiten, identifizieren und die Ergebnisse dem Patienten zuordnen helfen. Das Gerät arbeitet mit 4 voneinander unabhängigen Kanälen. Das Kernstück ist ein Gitterspektrophotometer mit Plätzen für 4 Mess- und 4 Referenzküvetten. Die Kapazität des Gerätes beträgt 120 Analysen pro Stunde, d. h. je Kanal max. 30. Das Gerät lässt sich beliebig kombinieren und ziemlich problemlos umrüsten.

Ganz andere Wege gehen Geräte, die nicht elektronisch gesteuert werden, sondern pneumatisch mit Luftdruck. Auch die Elementaranalyse ist weitgehend mechanisiert worden. Hier gibt es eine ganze Reihe von Geräten, die man als C-, H-, N-Analysatoren bezeichnet. Die gewogene Probe (1–3 mg) wird dabei in Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte werden mit Helium in einen Reaktionsraum übergespült, in dem der überschüssige Sauerstoff und unerwünschte Verbrennungsprodukte entfernt werden und Stickoxide zu Molekularstickstoff reduziert werden. Die verbleibende Gasmischung, die jetzt nur noch aus Wasserdampf, Kohlendioxid, Stickstoff und He-

lium besteht, wird zunächst in einem Mischgefäß gesammelt und nach Einstellung eines Gleichgewichtsdrucks in ein System von Wärmeleitfähigkeitszellen expandiert. Nach der ersten Zelle ist eine Adsorptionsfalle für Wasser geschaltet, hinter die zweite Wärmeleitfähigkeitszelle eine solche für Kohlendioxid. Das dann noch verbleibende Gemisch von Helium und Stickstoff passiert die dritte Zelle, deren Messwert mit einer Referenzzelle verglichen wird, durch die reines Helium fließt. Die Differenzen der Wärmeleitfähigkeit vor und nach den Fallen werden gemessen und dienen zur Berechnung der Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffwerte. Für die Sauerstoffbestimmung kann die Reaktionsröhre durch ein Quarzpyrolyserohr, das platinieren Kohlenstoff enthält, ersetzt werden. Das Reduktionsrohr wird dann durch ein anderes ersetzt, das Kupferoxid enthält. Die Probe wird dann ähnlich wie vorher behandelt, nur erfolgt jetzt Pyrolyse in Heliumatmosphäre, wobei aus dem Sauerstoff der Probe Kohlenmonoxid entsteht, das durch das Kupferoxid zu  $\text{CO}_2$  oxydiert wird; dieses wird in derselben Weise angezeigt und gemessen wie bei der Kohlenstoffanalyse.

Bei der Datenverarbeitung sind die Anforderungen der Automation schon jetzt am besten erfüllt. Die Automatisierung durch moderne Datentechnik zerfällt in 3 Teilschritte:

1. automatische Datenerfassung (Messwerterfassung, Digitalisierung)
2. automatische Datenverarbeitung (Reduktion, Manipulation)
3. automatische Spektreninterpretation bzw. Identifizierung.

Für die Auswertung von Peakflächen in der Gaschromatographie sind automatische Integratoren im Handel, die gleichzeitig die Prozentgehalte ausrechnen. Es gibt sogar vollständige Systeme mit eingebautem Prozessrechner und Drucker/Plotter, die in einem Gerät das Gaschromatogramm aufzeichnen, Retentionszeiten bestimmen, Peakflächen integrieren und das Analyseergebnis berechnen und ausdrucken. Dabei kann das Ergebnis wahlweise nach verschiedenen Verfahren berechnet werden (Flächenprozent, Normalisierung, interner oder externer Standard). Die Detektorsignale werden kontinuierlich im Prozessrechner untersucht. Die Rauschfilterung, Peakerkennung, Integration und Basislinienkorrektur erfolgen automatisch durch mathematische Algorithmen. Während der gesamten Analyse bleiben die Roh-Flächen der einzelnen Peaks gespeichert, so dass nachträglich deren Peakform untersucht und der wahrscheinlichste Verlauf der Basislinie unter den Peaks berechnet werden kann. Das aufgezeichnete Chromatogramm wird mit Integrationsvermerken versehen, und in den Peakmaxima werden die Retentionszeiten ausgedruckt. Damit ist eine eindeutige Zuordnung der Integrationswerte nachträglich möglich.

Teure physikalische Geräte wie z. B. Kernresonanzspektrometer sind von vornherein mit Integratoren und nachgeschalteten Druckern ausgerüstet, die direkte Angaben über die Signalintensitäten liefern. In ähnlicher Weise lassen sich durch Zusatzgeräte auch Infrarot- und Ultraviolett-Spektralphotometer ausrüsten. Bei entsprechender Vorprogrammierung ist z. B. bei der IR-Spektroskopie auch die Auswertung der Spektren zur Strukturaufklärung organischer Substanzen möglich, indem man umfangreiche Spektrensammlungen nach geeigneten Methoden verschlüsselt, diese Verschlüsselung entsprechend programmiert in den Computer eingibt und so eine sehr umfangreiche Sammlung stets gespeichert zur Hand hat.

Auch für Massenspektrometer lassen sich die zur Auswertung der Massensignale gebräuchlichen umfangreichen Tabellenwerke elektronisch speichern, und durch entsprechende Programmierung können Ergebnisse massenspektrometrischer Analysen automatisch erhalten werden, ohne dass der heute in den meisten Fällen erforderliche erhebliche Rechenaufwand vom Analytiker durchgeführt werden muss. Dazu müssen bei der Aufnahme des Spektrums die klassischen Analog-Registrierereinrichtungen (Kompensationsschreiber, Galvanometerschreiber) gegen moderne digitale Datenspeicher unter Verwendung eines Computers in offline- oder on-line-Kopplung ausgetauscht werden. Die bereits bei der Aufnahme in digitale Form gebrachten Daten können dann beliebigen mathematischen Operationen unterzogen werden. Ausnahmen bilden nur die Registrierung auf Photoplatte oder Analogmagnetband; hier ist die notwendige Digitalisierung immer erst nach Aufnahme des Spektrums möglich. Die bei der automatischen Datenverarbeitung benötigte Zeit ist etwa vergleichbar mit der für die Vorbereitung der Probe und des Massenspektrometers oder sie beträgt sogar nur noch Bruchteile davon. Alle notwendigen Rechnungen laufen ohne menschliche Unsicherheitsfaktoren ab. Die Messgenauigkeit wird nicht mehr durch das Auswerteverfahren bestimmt (z. B. Ausmessen der Peaks mit dem Lineal), sondern durch das Massenspektrometer selbst (Ionenstromstatistik).

Die Erhöhung der Messgenauigkeit durch Verfahren wie multiscan averaging oder Subtraktion von Untergrundspektren sowie die Nutzung von Spektrenbibliotheken mit mehreren tausend Referenzspektren bleibt allein der automatischen Datenverarbeitung vorbehalten.

Die Hochauflösungsmassenspektrometrie und die massenspektrometrische Analyse gaschromatographisch getrennter Fraktionen weisen einen besonders intensiven Datenanfall auf. Ein hochaufgelöstes Spektrum kann 500, 1000 oder mehr Peaks enthalten, und bei der GC/MS-Kopplung produziert das Massenspektrometer z. B. während einer halben Stunde 50 niederaufgelöste Spektren mit je etwa 200 Peaks, die oft jeweils innerhalb einer Sekunde registriert werden müssen. Ohne automatische Datenerfassung und -verarbeitung

kann ein Massenspektrometer bei solchem Datenanfall und entsprechend umfangreichen Auswertearbeiten nicht dauernd und damit auch nicht wirtschaftlich betrieben werden.

Zur Kopplung eines Massenspektrometers an einen digitalen Datenzwischenpeicher oder direkt an einen Computer benötigt man ein sog. Interface, welches das analoge Ausgangssignal des Massenspektrometers in eine Folge von Digitalwerten in computergerechtem Format umwandelt. Bei der automatischen Datenverarbeitung sind Programme oder Unterprogramme notwendig, die zum Teil in Echtzeit – also während die Daten anfallen – statistische Schwankungen ausmitteln (Glättung), Peakpositionen nach verschiedenen wählbaren Verfahren bestimmen, Peakintensitäten errechnen, alle Peaks auf den mit maximaler Intensität (base peak) oder einen beliebigen anderen Peak und auf den Totalionenstrom normieren und schliesslich z. B. an Hand von Peaks einer Eichsubstanz die genauen Massen durch Interpolation zwischen jeweils zwei Referenzmassen berechnen. Die Programme müssen den Computer zu einer Menge logischer Entscheidungen befähigen, so dass er erkennen kann, wenn echte Peaks, Peaks metastabiler Ionen oder nur Störspitzen auftreten, welche Peaks für die Berechnung oder die Korrektur einer Massenskala verwendet werden dürfen und was zu tun ist, wenn z. B. zwei oder mehrere Peaks vom Massenspektrometer nicht aufgelöst wurden. Mit der Ermittlung von ganzer (Niederauflösung) oder genauer (Hochauflösung) Massenzahl und Intensität ist die Datenreduktion abgeschlossen. Auch die Darstellung der Ergebnisse in Form von Listen oder Strichspektren erfolgt durch den Computer.

Die Identifizierung von Substanzen durch Vergleich des Spektrums mit einer Spektrenbibliothek wird schon seit langem mit gutem Erfolg durchgeführt. Dabei werden im einfachsten Falle mit einem Schreiber aufgezeichnete Spektren von bekannten Substanzen mit dem Spektrum der Probe visuell verglichen. Inzwischen kann man auf Magnetband Tausende von Referenzspektren speichern, die mit Hilfe eines Computers innerhalb von Minuten mit dem Spektrum der zu identifizierenden Probe verglichen werden können. Selbst wenn nur ähnliche oder analoge Spektren gefunden werden, erhält der Analytiker daraus schon wertvolle Informationen. Bei der Massenspektrometrie ist allerdings problematisch die oft starke Abhängigkeit der Spektren von den Versuchsparametern wie z. B. Quelltemperatur und Ionisierungsenergie. Die Vorstellungen über das beste Archivierungssystem sind noch nicht einheitlich, da man es vermeiden möchte, alle Peaks eines Spektrums zu speichern. So gibt es u. a. Vorschläge, die grössten 4 (American Society for Testing Materials and Index of Mass Spectra Data) oder 10 (A. Cornu und R. Massot: Compilation of Mass Spectral Data) Peaks zu archivieren.

Die direkte Kopplung eines Computers an ein Massen-

spektrometer (on-line-Prinzip) hat gegenüber dem off-line-Verfahren, bei dem Spektren nur digitalisiert auf einem Datenträger (Digitalmagnetband, Lochstreifen) gespeichert und dann in einem Rechenzentrum ausgewertet werden, beträchtliche Vorteile. So liegen die Ergebnisse der Analyse schon kurze Zeit nach der Spektrenaufnahme vor und lassen auf Grund der sofort möglichen kritischen Prüfung eine Wiederholung der Analyse auch bei begrenzter Probenmenge zu, falls dies geraten erscheint. Die Übernahme von Steuerfunktionen am Massenspektrometer durch den Computer ist ein weiteres Argument für die direkte Kopplung.

Bei der GC/MS-Kopplung muss wegen der kurzen Dauer von GC-Peaks eine schnelle Registrierung erfolgen. Mit dem Datensystem Spektrosystem TM 100 Modell N 101 MS mit Massenspektrometer CH-5 der Firma Varian MAT kann eine Massendekade (z. B. Masse 10–100) innerhalb einer Sekunde bei einer Auflösung bis zu  $M/\Delta M = 1000$  registriert werden, wobei die Scans auch unmittelbar aufeinander folgen dürfen. Der Zeitaufwand für die erforderlichen Operationen dauert jeweils nur so lange, wie die Teletype zum Ausdrucken der Ergebnisse benötigt. Die Rechenzeit des Computers ist dagegen vernachlässigbar.

Bei der automatischen Analysenprozessführung ist zu beachten, dass ein noch so bedeutendes Analysenverfahren unvollkommen ist, wenn dabei nicht ein Kontrollsystem eingebaut ist, das der menschlichen Kritik entspricht, die im Labor bei der Ausführung von Analysen stets zwischen Probennahme und Auswertung der Messergebnisse eingeschaltet ist. Dieses Kontrollsystem setzt die Speicherung, den Vergleich und die Kontrolle von Änderungen und Änderungsgeschwindigkeiten innerhalb des analytischen Systems voraus.

Die Eichfunktionen und die Bezugsnormen müssen ebenso überwacht und bei Abweichungen selbsttätig korrigiert werden, wie der Eingang des richtigen Messgutes. Die innere Kontrolle muss gegeben sein. Das Gerät sollte selbst entscheiden, ob der Analysenwert, den es ausgibt, aller Wahrscheinlichkeit nach richtig oder ob er zu verwerfen ist. Diese Kontroll- und Entscheidungsfunktionen sind beim Rechenautomaten längst selbstverständlich. In seinem Rechenprogramm wird stets eine Rechenschleife eingebaut, die prüft, ob die Rechen- oder Logikschritte richtig sind. Auch bei Lochstreifen ist die Kontrolle über die Quersumme der gestanzten Löcher üblich. Für die Analysengeräte sind zwei innere Kontrollen zu unterscheiden:

1. die selbsttätige Funktionsprüfung des Gerätes selbst,
2. das Zwischenschalten von Analysen einer Eichmischung in regelmässigen Abständen und die Feststellung zu grosser unsystematischer Fehler.

Der Ausdruck Analysenautomat sollte nur dann angewandt werden, wenn alle Merkmale der Automation: Kontrolle, Korrekturentscheidung und Anpassung gegeben sind.

Für die Zukunft wird sich für die Analysenautomaten ein verstärkter Einsatz vor allem im klinischen Bereich ergeben, zumal die Routine- und Vorsorgeuntersuchungen immer mehr erweitert werden. Ein bedeutendes Einsatzgebiet wird auch der Umweltschutz mit den vielen notwendigen Routineuntersuchungen sein. Auch bei Qualitätskontrollen und Überwachungsprüfungen im Pharma- und Kosmetikbereich, wo vom Gesetzgeber immer strengere Kontrollen verlangt werden, können Analysenautomaten mit Erfolg eingesetzt werden.

## Notiz

### Physikalisch-chemisches Stromgewinnungsverfahren

Am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göteborg haben zwei Wissenschaftler, *Allan Emrén* und *Sture Bergström*, ein Verfahren entwickelt, bei dem es im Laboratorium gelungen ist, elektrischen Strom durch Mischen von Süss- und Salzwasser zu erzeugen. Das Verfahren ist schon seit den fünfziger Jahren bekannt, doch gab es zu dieser Zeit noch billiges Öl zum Betrieb von Stromerzeugern, so dass es wieder in Vergessenheit geriet.

#### Grundgedanke

Da Meerwasser zum Teil positiv geladene Natriumionen und negativ geladene Chlorionen enthält, die normal miteinander gemischt sind, entsteht keine elektrische Spannung, weil die negativ geladenen Ionen durch ebensoviele positiv geladenen aufgewogen werden.

Um eine elektrische Spannung zu erzeugen, muss man die Ionen voneinander trennen. Zu diesem Zweck benutzen die schwedischen Forscher einen aus Membranen bestehenden Stapel. Die Membranen wirken wie ein Filter und lassen nur entweder positive oder negative Ionen passieren. Die negativen Ionen werden

vom Süsswasser angezogen, und wenn ihre Zahl eine bestimmte Höhe erreicht hat, entsteht eine elektrische Spannung, die von Elektroden aufgenommen wird.

#### Praktische Durchführung

Um das im Laboratorium erprobte Stromgewinnungsverfahren zu praktischen Zwecken zu verwirklichen, besteht die Absicht, eine nach industriellen Massstäben arbeitende Versuchsanlage zu bauen. Nach Angabe der beiden Forscher würden einige künstliche Inseln vor der schwedischen Westküste und im Öresund an Flussmündungen genügen, um die gleiche elektrische Energie zu erzeugen, die heute noch sämtliche schwedischen Wasserkraftwerke liefern. Demnach würde das Verfahren keinerlei Betriebskosten verursachen, da Meerwasser und Süsswasser an Flussmündungen in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. So haben die beiden Forscher errechnet, dass eine künstliche Insel von 1000 m Länge und 250 m Breite ohne weiteres den Bedarf an elektrischer Energie für eine Stadt wie Göteborg mit rund einer halben Million Einwohner decken könnte. *Bi*

## Reaktionstechnik heterogener Reaktionen an Feststoffen

Die Publikation der gekürzten Referate vom Symposium über die Reaktionstechnik heterogener Reaktionen an Feststoffen, welches am 30. September und 1. Oktober 1976 in Zürich stattfand, wird nachfolgend abgeschlossen. Bereits abgedruckt wurden: *A. Baiker* und *W. Richarz*: Instationäre Betriebsart in der heterogenen Katalyse, *Chimia* 30 (1976) 502; *X. B. Reed, Jr.*: Verbesserte Kriterien für eindeutige Felder in einem Katalysatorteilchen, *Chimia* 31 (1977) 17, Januar-Ausgabe; *H. Meier* und *G. Gut*: Beitrag zur Kinetik der

selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoff mit Ammoniak an einem Platinkatalysator, *Chimia* 31 (1977) 19, Januar-Ausgabe; *J. J. Zwicky, Th. Bühlmann, M. Egli* und *G. Gut*: Computerprogramm zur Bestimmung von Reaktionsparametern aus nicht-isothermen Konzentrations- und Temperaturdaten, *Chimia* 31 (1977) 22, Januar-Ausgabe; *K. Buchholz* und *M. Reuss*: Kopplung von Stofftransport, Reaktion und Desaktivierung bei trägergebundener Glucoseoxidase und Katalase, *Chimia* 31 (1977) 27, Januar-Ausgabe.

## Recent Progress in Enzyme Engineering

Jan Konecny\*

Ciba-Geigy AG, Basel, Schweiz

Various aspects of enzyme engineering [1-4] discussed at the 146th meeting of the European Federation of Chemical Engineers in 1974, were reviewed in this journal about a year and a half ago. To-day's seminar provides an opportunity to spotlight new developments in this area. Advances have been made in the understanding of the kinetics of the reactions, the development of carriers and methods for industrial and analytical applications, and in studies relating to the utilization of expensive coenzymes. There are new developments in analytical applications and a new field, namely, the stabilization of enzymes, is receiving increasing attention.

Changes in the expression of catalytic activity associated with immobilization may be the result of several factors: 1) Modification of the intrinsic catalytic properties by covalent binding and physical forces exerted on the enzyme by the support, 2) environmental effects analogous to solvent effects in homogeneous reactions, 3) unequal distribution of substrate between the solution and the enzyme carrier and 4) diffusion. In recent work *Laidler* and coworkers [5, 6] have furnished elegant proof of the theoretical equations [7] relating to bulk diffusion. They showed that Michaelis-Menten kinetics are strictly obeyed only in certain limiting situations. They also derived equations for the kinetics of reactions catalyzed by enzymes bound to the internal surface of nylon tubing and verified them experimentally [8]. The effects of buffer diffusion on activity, predicted by *Engasser* and *Horvath* [9], have also been verified [10].

Among the promising developments in enzyme immobilization is the use of polyfunctional spacers [11-14]

(such as polyethylene imine and polylysine) to increase the binding capacity of certain supports like nylon; also the related technique of preparing "bonded phase" carriers by coating cheap solids like silica with reactive polymers capable of binding enzymes [4, 15]. The solid core provides a backing for the soft polymers, giving good dimensional stability in reactor columns. Experience in affinity chromatography [14, 16] has shown that a number of proteins are adsorbed strongly on (hydrophilic) supports carrying hydrophobic hydrocarbon chains, and that desorption does not take place at moderate to high ionic strengths [17-19]. Such carriers may extend the useful range of adsorption as an immobilization method. Finally some enzymes have been successfully immobilized on controlled-pore ceramics pretreated with salts of transition metals [20, 21]. With regard to industrial applications the controlled-pore ceramics developed by *Messing* [20] at the Corning Glass Company, combine high dimensional stability with a large internal surface area and low diffusion limitations and are thus a promising alternative [22] to the expensive zirconia-clad controlled pore glass. These carriers are particularly interesting for applications in sugar industry where enormous volumes of concentrated solutions are handled, and where catalysts with a low activity per unit bed volume would dictate the use of very large reactors. An outstanding accomplishment in enzyme engineering is the realization of a process (for the production of L-aspartic acid from ammonium fumarate) utilizing whole, gel entrapped cells as catalysts [23]. This imaginative work eliminated the high cost of enzyme isolation by solving the technological problems [24] associated with the use of soft gel particles in reactor columns. The essence of the solution is the use of large particles and stacked

\* Dr. Jan Konecny, Pharmaceutical Division, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

reactors to overcome mechanical problems, and of high substrate concentrations to reduce diffusion limitations. Studies of the conversion of penicillin to 6-aminopenicillanic acid by the same method [25] have been published at the time of this writing. As expected, certain losses of substrate and product to non-enzymatic side reactions [26, 27] have to be accepted at the relatively low activities per unit bed volume.

An attempt to classify some of the industrially interesting immobilization methods according to their advantages and drawbacks has been made on the basis of literature data and comparative studies involving one enzyme under identical reaction conditions [28].

Considerable effort has been devoted to the solution of the coenzyme problem, the work centering mainly around NADH [29–31]. A new method for linking the compound to soluble macromolecules like polyethylene imine has been worked out. The derivative was micro-encapsulated in synthetic fibres together with two enzymes, and this reaction system was used with no apparent loss of activity in several reaction cycles extending over a period of 15 days [32]. Although considerable progress has been made, the economic problems still remain. Overall yields of NADH activity in the preparation of the derivatives leave much to be desired, and the demands on the operational life of such extremely expensive catalytic systems are, of course, very high. Looking for alternatives and also for ways of solving problems associated with the low solubility of steroids as substrates, *Buckand et al.* [33] have successfully used whole cells as catalysts, recycling them several times in a reaction system containing carbon tetrachloride.

Analytical applications of immobilised enzymes have been reviewed recently [34]. The most promising new developments are the enzyme thermistor [30, 35] developed by Mosbach and coworkers and automatic analyzers furnished with coils of enzymatically active tubing [13, 36].

The question whether catalytically active proteins are stabilized by immobilization has been discussed for some time, but systematic work on this complex and important subject has begun only recently. Examples of both increased and decreased thermal stability [37] are cited on the literature; in some cases increased stability reflects, no doubt, diffusion limitations rather than an intrinsic change of the enzyme properties. (Under conditions of severe diffusion limitations, the activity of a catalyst increases or decreases only slightly with changes of catalyst concentration in the carrier.) Answers to this question are now forthcoming from work with enzymes bound to soluble macromolecules, and soluble enzymes whose external surface has been modified by the action of bifunctional reagents. It appears that multipoint attachment of proteins to a rigid surface opposes conformational changes and thus confers increased thermal stability, but that these effects may be offset by electrostatic and

other forces exerted on the molecule [37]. A number of soluble glycosylated enzymes have been found to be more stable than the parent proteins [38]. Cross-linking of the groups on the surface of ribonuclease by means of bifunctional reagents stabilizes the folded protein chain against thermal denaturation [39] remarkably.

In summary, immobilized enzymes are now established as catalysts in the food and pharmaceutical industry and new avenues for extending their utility are opening up.

#### Literature

- 1 *J. Konecny*: *Chimia* 29 (1975) 95.
- 2 *I. J. Dunn*: *Chimia* 29 (1975) 103.
- 3 *M. Nelboeck and D. Jaworek*: *Chimia* 29 (1975) 109.
- 4 *V. Krasnobajew and R. Böniger*: *Chimia* 29 (1975) 123.
- 5 *T. T. Ngo and K. J. Laidler*: *Biochem. Biophys. Acta* 377 (1975) 303.
- 6 *P. S. Bunting and K. J. Laidler*: *Biochemistry* 11 (1972) 4477.
- 7 *E. Katchalski, I. Silman and R. Goldman*: *Advances in Enzymology* 34 (1971) 445.
- 8 *T. T. Ngo and K. J. Laidler*: *Biochem. Biophys. Acta* 377 (1975) 317.
- 9 *J. Engasser and C. Howath*: *Biochem. Biophys. Acta* 358 (1974) 178.
- 10 *J. Konecny and J. Slanicka*: *Biochem. Biophys. Acta* 403 (1975) 573.
- 11 *G. P. Royer*: *Chem. Technology* 4 (1974) 694.
- 12 *M. Wilchek and T. Myron*: *Methods in Enzymology* 34 (1974) 72.
- 13 *J. Campbell, W. E. Hornby and D. L. Morris*: *Biochem. Biophys. Acta* 384 (1975) 307.
- 14 *W. B. Jacobi and M. Wilchek*: *Methods in Enzymology*, Vol. 34, "Affinity Techniques". Academic Press, New York, 1974.
- 15 *C. J. Gray, C. M. Livingstone, C. M. Jones and S. A. Barker*: *Biochem. Biophys. Acta* 341 (1974) 457.
- 16 *P. D. G. Dean and M. J. Harvey*: *Process Biochemistry* 10 [7] (1975) 5.
- 17 *K. D. Caldwell, R. Axen and J. Porath*: *Biotechnol. Bioeng.* 17 (1975) 613.
- 18 *L. G. Butler*: *Arch. Biochem. Biophys.* 171 (1975) 645.
- 19 *J. Peters and P. Fromherz*: *Biochim. Biophys. Acta* 394 (1975) 111.
- 20 *R. A. Messing* (ed.): "Immobilized Enzymes for Industrial Reactors", Academic Press, New York, 1975.
- 21 *R. A. Messing and A. M. Filbert*: *J. Agr. Food Chem.* 23 (1975) 920.
- 22 *R. A. Messing*: *Process Biochem.* 9 [9] (1974) 26.
- 23 *I. Chibata, T. Tosa and T. Sato*: *Appl. Microbiol.* 27 (1974) 878.
- 24 *T. Sato, T. Mori, T. Tosa, I. Chibata, M. Furui, K. Yamashita and A. Sumi*: *Biotechnol. Bioeng.* 17 (1975) 1797.
- 25 *T. Sato, T. Tosa and I. Chibata*: *European J. Appl. Microbiol.* 2 (1976) 153.
- 26 *T. Yamana, A. Tsuji and Y. Mizukami*: *Chem. Pharm. Bull.* 22 (1974) 1186.
- 27 *J. Konecny, E. Felber and J. Gruner*: *J. Antibiotics* 26 (1973) 135.
- 28 *J. Konecny*: *Survey of Progress in Chemistry*, Vol. 8 (A. F. Scott, ed.) Academic Press, New York, in the press.
- 29 *W. H. Baricos, R. P. Chambers and W. Cohen*: *Analytical Letters* 9 (1976) 257.
- 30 *K. Mosbach*: *FEBS Letters* 62 (1976) E 80.
- 31 *J. R. Wykes, P. Dunnill and M. D. Lilly*: *Biotechnol. Bioeng.* 17 (1975) 51.

- 32 *W. Marconi, G. Prosperi, S. Giovenco and F. Morisi*: J. Molecular Catalysis 1 (1976) 111.  
 33 *B. C. Buckland, P. Dunnill and M. D. Lilly*: Biotechnol. Bioeng. 17 (1975) 815.  
 34 *L. D. Bowers and P. W. Carr*: Anal. Chem. 48 (1976) 544 A.  
 35 *H. L. Schmidt, G. Krisam and G. Grenner*: Biochem. Biophys. Acta 429 (1976) 283.  
 36 *W. E. Hornby, J. Campbell, D. J. Inman and D. L. Morris*: In "Enzyme Engineering 2" (E. K. Pye and L. B. Wingard, Jr., eds.) p. 401 Plenum Press, New York, 1974.  
 37 *J. Lasch, L. Bessmertnaya, L. V. Kozlov and V. K. Antonov*: Eur. J. Biochem. 63 (1976) 591.  
 38 *T. B. Christensen, G. Vegarnd and A. J. Birkeland*: Process Biochem. 11 [6] (1976) 25.  
 39 *O. R. Zaborsky*: In "Enzyme Engineering 2" (E. K. Pye and L. B. Wingard, Jr., eds.) p. 115 Plenum Press, New York, 1974.

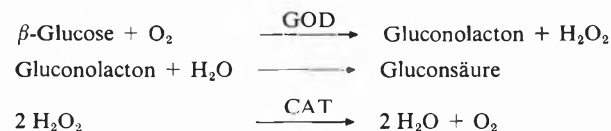
## Über die trägergebundenen Enzyme Glucose-Oxidase/Katalase und ihre Desaktivierung

J. E. Prenosil, R. Carter und I. J. Dunn \*

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

Das trägergebundene Enzymsystem Glucose-Oxidase/Katalase (GOD/CAT) wurde wegen seiner interessanten Eigenschaften studiert; die Probleme, die dieses Dreiphasenreaktionssystem aufwirft, ähneln denen der konventionellen heterogenen Katalyse. Zusätzlich zu den dort auftretenden Problemen des Stofftransportes von Reaktanden und Produkten innerhalb und ausserhalb des Katalysatorkorns kommen bei Enzymsystemen hohe Temperatur- und pH-Abhängigkeit der Reaktionskinetik sowie kleine Stabilität des Enzyms hinzu. Aus diesen Gründen wurde das System GOD/CAT in den letzten Jahren eingehend studiert [1-4].

Die Bruttoreaktionen lauten:



Die niedrige Sauerstofflöslichkeit im Wasser ( $\approx 8 \text{ mg/l}$ ; Luft) deutet an, dass für alle praktischen Glucosekonzentrationen Sauerstoff das limitierende Substrat wird. Deshalb muss Sauerstoff aus der Gasphase kontinuierlich zugeführt werden. Das Absinken der Sauerstoffkonzentration kann eine besonders grosse Rolle in einem Festbettreaktor spielen.

### Experimentelles

Das reaktionstechnische Verhalten wurde in einem Differentialbett-Schleifenreaktor (DBR) untersucht. Die 10%ige Glucoselösung wurde fortlaufend in einem thermostatierten 1-l-Vorratskessel mit Sauerstoff gesättigt, durch den DBR ( $d = 30 \text{ mm}$ ) gefördert und wieder zurück in den Kessel geführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch die automatische Titration der entstehenden Gluconsäure gemessen. Das Enzym GOD (Firma Merck, 12 U/mg) enthält Katalase als natürliche Verunreinigung. Es wurde an Bims-

stein- oder  $\text{TiO}_2$ -Partikeln ( $d = 0,4 - 1,0 \text{ mm}$ , imprägniert mit einem Copolymer aus Phenylendiamin-Glutaraldehyd [PAG]) fixiert [5]. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die Bimssteinpartikel mit dem PAG durchimprägniert waren, die  $\text{TiO}_2$ -Partikel hingegen nur beschichtet.

### Resultate

Die Anfangsgeschwindigkeiten  $R$  wurden als Funktion des Durchflusses gemessen. Mit steigendem Durchfluss wird die Reaktionsrate für das ganze System höher, die spezifische Reaktionsrate (Umsatz pro Verweilzeit im Bett) hingegen niedriger.

Der Einfluss der Gaszusammensetzung wurde im DBR und im ideal durchmischten Rührkessel (IDR) untersucht. Es wurde mit Luft und mit reinem Sauerstoff gefahren. Im IDR wurde das Verhältnis  $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Air}} = 1,92$  gefunden, was mit theoretischen Berechnungen gut übereinstimmt. Im DBR hängt dieses Verhältnis vom Durchfluss ab und ist immer grösser als im IDR. Dies deutet den Sauerstoffkonzentrationsgradienten ausserhalb und innerhalb des Katalysatorkorns an. Im Vergleich zum Bimsstein zeigte sich für den  $\text{TiO}_2$ -Träger in allen Fällen eine wesentlich höhere spezifische Aktivität.

Es wurden Versuche über die Desaktivierung durchgeführt. Der Bimssteinkatalysator weist eine kleine Stabilität für kontinuierlichen Betrieb auf und zeigte nach 30-40 Stunden einen drastischen Aktivitätsabfall.  $\text{TiO}_2$  hat eine viel bessere Stabilität, und auch die Diffusionseffekte sind gegenüber Bimssteinträger kleiner.

Eine Zugabe der löslichen Katalase in das System stellt wiederum die ursprüngliche Aktivität her. Dieses Resultat lässt uns die Hypothese aufstellen, dass GOD reversibel mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  desaktiviert wird und nur Katalase einer irreversiblen Denaturierung unterliegt. Ein mathematisches Modell mit diesen Annahmen, jedoch ohne Diffusionshemmungen, wurde entwickelt; die Resultate der mathematischen Simulation waren in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

\* Dr. J. E. Prenosil, R. Carter und PD Dr. I. J. Dunn, Techn. chem. Laboratorium der ETH, CH-8092 Zürich

## Literatur

- 1 B. J. Rovito und J. R. Kittrell: *Biotech. Bioeng.* 15 (1) (1973) 143.
- 2 B. Atkinson und D. E. Lester: *Biotech. Bioeng.* 16 (10) (1974) 1299.
- 3 A. D. Traher: M.Sc. Thesis, University Massachusetts (1973).
- 4 R. E. Altomare: M.Sc. Thesis, University Massachusetts (1974).
- 5 V. Krasnobajew und R. Böniger: *Chimia* 29 (3) (1975) 123.

## PAG-immobilisierte Lactase: Anwendungsmöglichkeit zur Hydrolyse von Lactose in Molken

V. Krasnobajew \*

Givaudan Forschungsgesellschaft, Dübendorf

### Summary

Lactase from *Aspergillus niger* was immobilized to PAG-Copolymer (preparad from phenylene diamine and glutaraldehyde) coated pumis granulate. The catalytic activity of the carrier-bonded lactase to hydrolyze pure lactose in buffered solutions, as well as in various whey concentrates was examined. The dependence of the activity of the bonded lactase from temperature, pH-value and substrate concentration was determined and compared with the soluble enzyme. The application possibility of the PAG-immobilized lactase, packed in reactor columns, to hydrolyze lactose is discussed, as well as the stability of the system at 50 °C.

### 1. Einleitung

Die enzymatische Hydrolyse von Lactose zu Glucose und Galactose in Milch und vor allem in Molke hat in den letzten Jahren grosses Interesse gefunden. Forscher an Universitäten und in Industrien suchen neue Wege, um die enormen Mengen an bisher nicht verwendbarer Molke der menschlichen Ernährung zugänglich zu machen [1, 2]. Bis heute haben Molke oder Molkenkonzentrate sehr beschränkten Gebrauch als Nahrungsmittel oder Nahrungsmittel-Zusatz; dieses vor allem wegen der Tendenz der Lactose zur Kristallisation und ihrer geringen Süsskraft.

Zudem können die meisten Menschen Asiens und Afrikas Lactose nicht verdauen, da ihnen das dazu nötige Enzym, die Lactase oder  $\beta$ -Galactosidase fehlt. Der Konsum von Milchprodukten kann bei diesen Völkerschichten zu beträchtlichen Darmschwierigkeiten führen.

Molkereien in den USA, die den sogenannten "cottage cheese" herstellen, werden durch den enormen Anfall von nicht verwertbarer saurer Molke mit Problemen der Abwasseraufbereitung konfrontiert, da sie nicht mehr ohne weiteres Molkeabfälle in Flüsse und Seen leiten dürfen. Die Behandlung der anfallenden Molke mit Lactase bietet sich als vielversprechende Lösung an, zumal die Spaltprodukte der Lactose, nämlich die Glucose und Galactose, die Süsskraft der Molke erhöhen und nicht auskristallisieren. Die Lactase-Be-

handlung der Molke dürfte zudem den Molkereien grosse ökonomische Vorteile bringen, da sie die behandelten Molke-Konzentrate als Süssmittel in verschiedensten Milchprodukten einsetzen könnten, wie z. B. in Eiskrem und Yoghurt. Weiterhin bieten sich mit Lactase behandelte Molken als wertvolles Substrat für die Fermentationsindustrie an. Dass Lactase noch nicht industriell in der Milchwirtschaft eingesetzt werden, liegt vor allem am hohen Preis der angebotenen Enzyme. Ein wirtschaftlicher Einsatz von Lactase dagegen wird in der immobilisierten Form des Enzyms, also fixiert an Trägermaterialien, gesehen.

Eine geeignete immobilisierte Lactase sollte die Hydrolyse von Lactose in einem kontinuierlichen Prozess ermöglichen, wobei die Molke Reaktorsäulen, gefüllt mit dem partikelgebundenen Enzym, passiert.

Im folgenden sollen die Versuche dargelegt werden, die in der Givaudan mit immobilisierter Lactase durchgeführt wurden.

### 2. Wahl des Enzyms und des Trägermaterials

Auf dem Markt werden eine ganze Reihe von Lactasen oder  $\beta$ -Galactosidasen angeboten. Sie stammen aus verschiedenen Mikroorganismen, z. B. aus *E. coli*, aus *Saccharomyces fragilis* und aus *Aspergillus niger*. Das Enzym isoliert aus *Aspergillus niger* hat sich als ausserordentlich stabil erwiesen, besonders bei tiefen pH-Werten (pH = 3,5–4,5) und ist daher für saure Molken geeignet [2]. Vor allem aus Stabilitätsgründen wählten wir die Lactase aus *A. niger*, ein Präparat der Wallerstein, das unter dem Namen «Lactase LP» läuft. Andere Lactasen hatten sich als recht instabil erwiesen. Als Trägermaterial wurde das von uns entwickelte Copolymer aus Phenylendiamin und Glutaraldehyde verwendet, der sogenannte PAG-Träger [6]. Wir haben ein Verfahren entwickelt, mit dem man anorganische poröse Partikel mit dem PAG-Harz überziehen kann. Am geeignetsten haben sich Bimssteingranulate erwiesen, die gekennzeichnet sind durch ihre makroporöse Struktur.

Abb. 1 zeigt die Oberfläche der PAG-Harz-Schicht. Diese elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt die

\* Dr. V. Krasnobajew mit techn. Assistenz von Fr. H. Schneider, Givaudan Forschungsgesellschaft AG, Überlandstrasse 138, CH-8600 Dübendorf

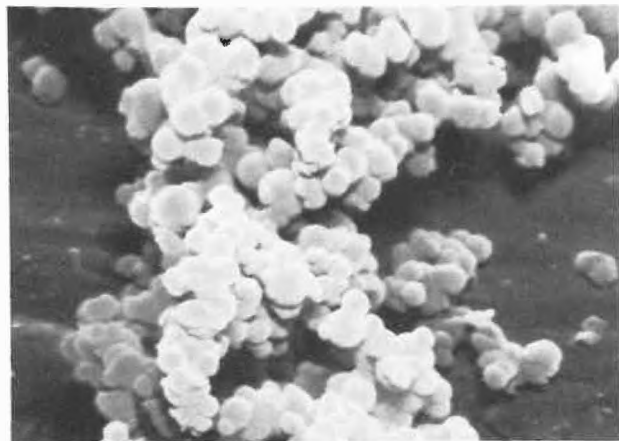


Abb. 1: Elektronenmikroskopische Aufnahme der PAG-Copolymer-Oberfläche (Vergrößerung: 6000fach).

poröse Struktur des Harzes, die eine grosse Beladung mit Enzym erlaubt und einen guten Zugang des Substrates zum fixierten Enzym gewährleistet. Für die Enzymfixierung wurden PAG-beschichtete Bimssteinpartikel mit einem Durchmesser von ca. 0,5 mm verwendet.

### 3. Lactase-Immobilisierung an PAG-beschichtete Bimsstein-Partikel (PAG-B)

Die Immobilisierung von Enzymen an den PAG-Träger ist äusserst einfach. Da das PAG-Harz nach seiner Herstellung bereits in aktiver Form zur Proteinfixierung vorliegt, erfolgt die Enzym-Immobilisierung durch Suspension des Trägers in der gepufferten Lösung des gewünschten Enzyms. Nach ca. 4 Std. Kontaktzeit unter gelegentlichem Umrühren ist die Enzymfixierung abgeschlossen. Für 100 ml Sediment des PAG-B-Trägers wurden 20 g des Lactase-LP-Präparates benötigt. Hierbei wird praktisch alles Enzym an den Träger fixiert. Die spezifische Aktivität der Träger-gebundenen Lactase betrug 190 bis 210 Units/ml Sediment, wenn der Test in einem «Batch»-Verfahren durchgeführt wurde, und zwar mit 10%iger Lactose-Lösung, pH 4,5 bei 50°C. Gemessen wird die Freisetzung von Glucose ( $\mu$  Mol/min), und zwar enzymatisch mit dem Glucose-oxidase-Peroxidase-System von Boehringer. Verglichen mit der Aktivität der löslichen Lactase, zeigt das gebundene Enzym ca. 25% der Aktivität. Es geht also ein beträchtlicher Teil der Enzymaktivität durch die Immobilisierung verloren oder kommt unter den Testbedingungen nicht zum Zuge.

### 4. Eigenschaften der PAG-B immobilisierten Lactase-LP

Die Immobilisierung von Enzymen an Trägermaterialien kann zu Veränderungen der Aktivität des gebundenen Enzyms führen. So können funktionelle Gruppen der Matrix auf die Mikroumgebung des gebundenen Enzyms durch elektrostatische Kräfte einwirken.

Man beobachtet dann eine Verschiebung des optimalen pH-Bereichs der Enzymaktivität. Auch kann die Matrix die Stabilität des Enzyms verändern oder auch den Zutritt des Substrates zum gebundenen Enzym stark erschweren.

Diese Faktoren mussten vor dem Einsatz der PAG-fixierten Lactase untersucht werden.

#### a. pH-Abhängigkeit der Lactose-Hydrolyse

Zunächst wurde die pH-Abhängigkeit der Lactose-Hydrolyse untersucht. Die Abb. 2 zeigt die pH-Abhängigkeit der PAG-B-gebundenen Lactase, neben der Abhängigkeit des löslichen Enzyms. Wie man sieht, liegt das pH-Optimum der PAG-fixierten Lactase-Aktivität um den pH-Wert von 3,5 herum, also um einen halben pH-Wert niedriger als das Optimum des löslichen Enzyms.

Der Einsatz des immobilisierten Enzyms wäre also günstig für Molken mit pH-Werten von 3 bis 4,5. Im neutralen Bereich zeigt die Lactase aus *A. niger* nur geringe Aktivität.

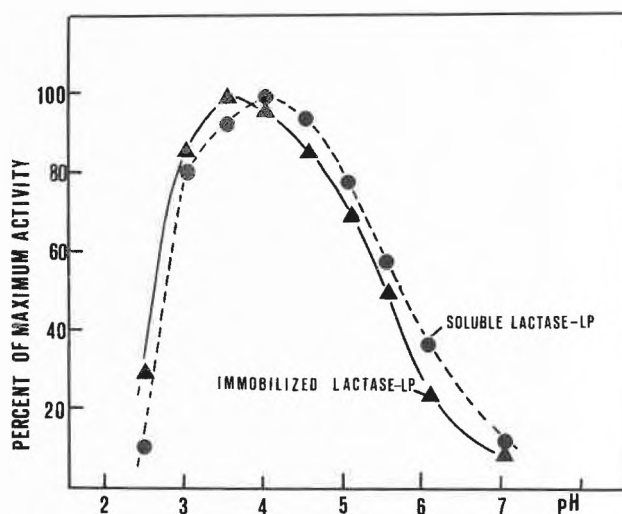


Abb. 2: Abhängigkeit der Lactosehydrolyse vom pH: PAG-B-Lactase (je 1 ml Sediment) wurde in 20 ml Proben einer 10%igen Lactoselösung mit verschiedenen pH-Werten bei 50°C unter Schütteln inkubiert ( $\blacktriangle$  -  $\blacktriangle$ ). Das gleiche wurde mit der löslichen Lactase ausgeführt ( $\bullet$  -  $\bullet$ ). Die Lactosehydrolyse wird durch enzymatische Messung der entstehenden Glucose bestimmt.

#### b. Temperaturabhängigkeit und Stabilität

Bei welcher Temperatur kann man mit der gebundenen Lactase arbeiten? In der Abb. 3 ist die Lactose-Hydrolyse in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Man sieht, dass die lösliche und die PAG-immobilisierte Lactase die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen. Das Maximum für die Lactose-Hydrolyse liegt bei 60°C. Das ist bereits eine recht hohe Temperatur für Enzymreaktionen. Bei 70°C erfolgt dann eine totale Inaktivierung des Enzyms. Eine hohe Reaktions-temperatur ist für die Lactose-Hydrolyse durchaus erwünscht, einmal wegen besserer Löslichkeit der Lac-

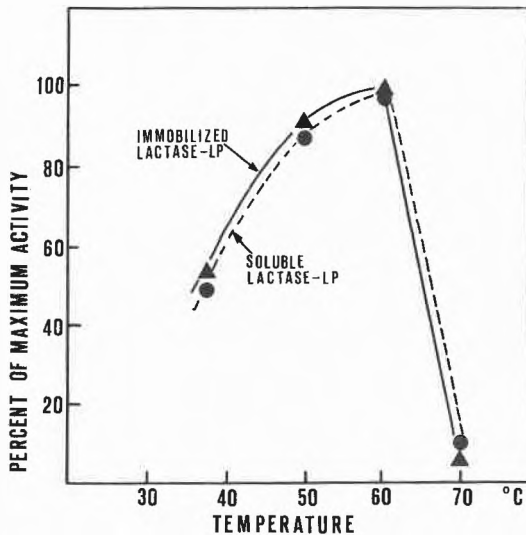


Abb. 3: Temperaturabhängigkeit der Lactosehydrolyse: Proben einer 10% Lactoselösung mit pH 4,5 wurden mit je 1 ml PAG-B-Lactase ( $\blacktriangle$  -  $\blacktriangle$ ) und zum Vergleich mit löslicher Lactase bei verschiedenen Temperaturen inkubiert ( $\bullet$  -  $\bullet$ ).

tose und vor allem wegen geringerer mikrobieller Kontaminationsanfälligkeit der Substratlösungen. Eine Reaktionstemperatur von 60°C ist in unserem Falle ein Grenzwert; bei dieser hohen Temperatur wird das Enzym bereits zu schnell denaturiert. Bei 50°C jedoch erwies sich die PAG-immobilisierte Lactase als ausserordentlich stabil. In Abb. 4 ist ein Stabilitätstest über 20 Tage dargestellt. Ein ml PAG-B-immobilisierter Lactase wurde bei 50°C in einer 10%igen Lactoselösung bei pH 4,5 inkubiert. In den markierten Zeitabständen wurde das fixierte Enzym abfiltriert und auf seine Aktivität getestet. Nach 20 Tagen und siebenmaligem Einsatz zur Lactosehydrolyse hatte die fixierte Lactase ca. 10% ihrer Ausgangsaktivität verloren.

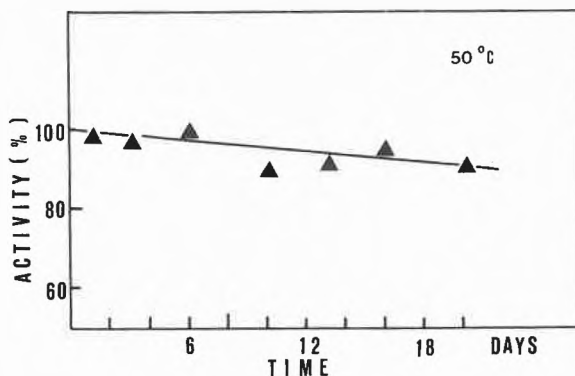


Abb. 4: Lactosehydrolyse in Abhängigkeit der Konzentration: Lactoselösungen (je 20 ml) mit Konzentrationen von 5 bis 25% Lactose, pH 4,5 wurden mit je 1 ml PAG-B-Lactase unter Schütteln bei 50°C inkubiert.

### c. Substratkonzentration

Von weiterer Wichtigkeit ist es zu wissen, unter welcher Substratkonzentration die Lactase optimal arbeitet. In Abb. 5 ist die Enzymaktivität in Abhängigkeit der Lactose-Konzentration dargestellt. Die Abb. 5 zeigt,

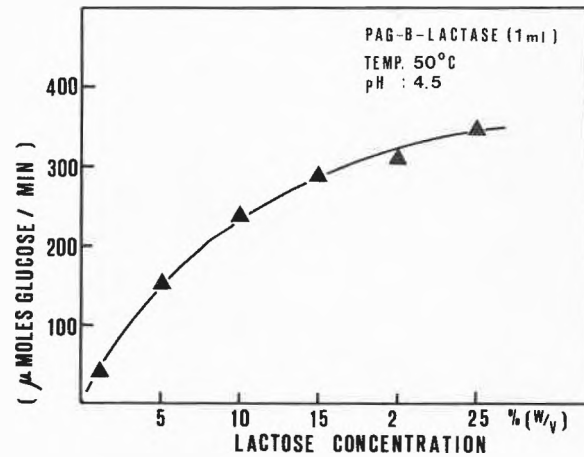


Abb. 5: Stabilität der PAG-B-Lactase:

In einer 10%igen Lactoselösung, pH 4,5, wurde 1 ml Sediment PAG-B-Lactase bei 50°C über 20 Tage aufbewahrt. In zeitlichen Abständen wurde vom immobilisierten Enzym abdekantiert und dieses zur Lactosehydrolyse in 10%iger Lactoselösung verwendet.

dass in einer 25%igen Lactoselösung die Substratsättigung der Lactase noch nicht ganz erreicht ist. Mehr als 25% Lactose sind jedoch nicht mehr löslich. In einer 20%igen Lactoselösung hydrolysiert die immobilisierte Lactase zweimal so viel Lactose wie in einer 5%igen Lösung. Das lösliche Enzym verhält sich ähnlich. Es wäre daher wünschenswert, bei hohen Lactosekonzentrationen zu arbeiten.

### 5. Hydrolyse von reiner Lactose mittels Reaktor-Säule

Nachdem die optimalen Bedingungen für die Lactosehydrolyse mit der PAG-immobilisierten Lactase bekannt waren und sich die Stabilität des gebundenen Enzyms im «Batch-Test» als zufriedenstellend erwies, wurde die Möglichkeit einer kontinuierlichen Lactosehydrolyse mit Hilfe einer Reaktorsäule untersucht. Zu diesem Zwecke wurde eine Chromatographiesäule (5 × 30 cm), versehen mit Glasfritte und Wärmemantel, mit 300 ml Sediment der PAG-B-fixierten Lactase gepackt. Bei 50°C wurde die Säule mit einer 20%igen Lactoselösung mit pH-Wert von 4,5 kontinuierlich gespeist. Es sollte die Hydrolyseleistung und die Stabilität der Lactase-Reaktorsäule untersucht werden. Abb. 6 zeigt die Lactosehydrolyse in Abhängigkeit von der Durchflussgeschwindigkeit der Substratlösung.

Als Bezugspunkt für 100% Lactosehydrolyse wurde jeweils eine Substratprobe genommen, in der die Lactose vollständig mittels löslicher Lactase abgebaut worden war. Der Hydrolyseverlauf wurde routinemässig durch enzymatische Bestimmung der entstehenden Glucose verfolgt, daneben wurde die Abnahme der Lactose mit Hilfe von Flüssigchromatographie bestimmt. Aus der Abb. 6 kann man ersehen, dass bei einem Substrat-Durchfluss von einem Reaktorbett-Volumen per Stunde (300 ml) die Lactose vollständig hydrolysiert wird. Bei einem 10fachen Reaktorbett-Volumen per

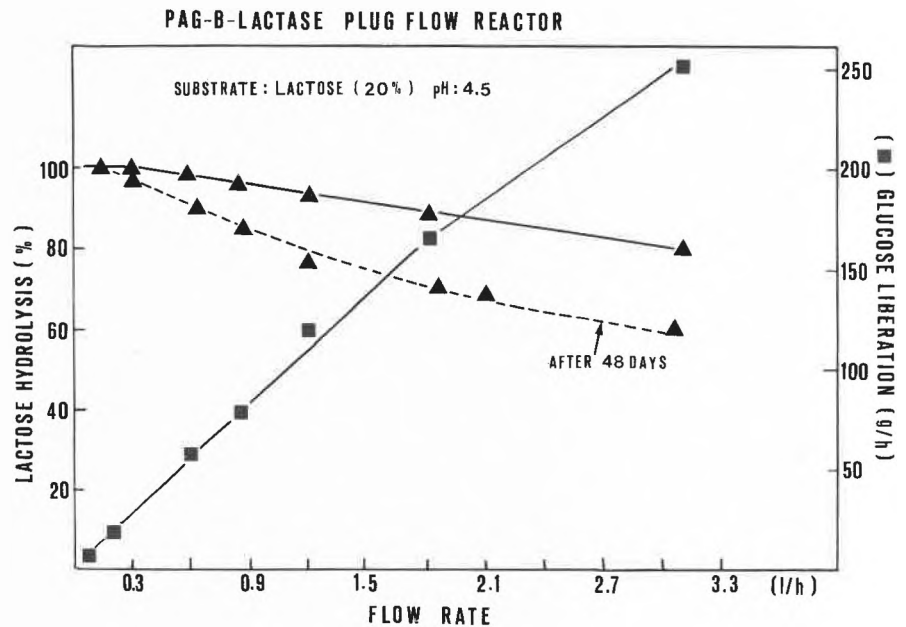


Abb. 6: Hydrolyse von Lactose in einem Plug-Flow-Reaktor in Abhängigkeit von der Durchflussgeschwindigkeit:

Eine 20% ige Lactoselösung, pH 4,5, wurde bei 50°C durch eine Reaktor-Säule (5 × 30 cm), gefüllt mit 300 ml Sediment der PAG-B-immobilisierten Lactase-LP gepumpt.

Stunde werden immer noch 80% der Lactose abgebaut, d. h. dass bei kleinen «Flow-Raten» die immob. Lactase bei weitem weniger effektiv arbeitet als bei grossem Durchfluss. Das ist nochmals durch die stets ansteigende Glucose-Produktion gezeigt. Der beachtliche Anstieg der hydrolytischen Aktivität der PAG-gebundenen Lactase mit steigendem Durchfluss ist wohl auf eine verbesserte Diffusion des Substrates zum gebundenen Enzym hin und der Rückdiffusion des Produktes in die umgebende Lösung bei hohem Durchfluss zu erklären.

Aus wirtschaftlichen Überlegungen wird man einen Lactose-Enzym-Reaktor auf eine Rate der Lactosehydrolyse zwischen 80 und 60% einstellen, zumal in den meisten Fällen ein 100% iger Abbau der Lactose zur Verwertung des resultierenden Molkeproduktes nicht nötig ist.

Die Hydrolyse von reiner Lactose unter den beschriebenen Bedingungen bot keine nennenswerten Schwierigkeiten, auch war praktisch keine mikrobielle Kontamination der Reaktorsäule feststellbar. Hierfür ist ohne Zweifel der relativ tiefe pH-Wert von 4,5 mitverantwortlich.

## 6. Hydrolyse von Lactose in Molken mittels Reaktor-Säulen

a) Anschliessend an die Versuche mit reiner Lactose wurde ein enteweißtes saures Molkeprodukt der Rivella Int. als Substrat für den Lactase-Reaktor verwendet. Das aufkonzentrierte Molkeprodukt wurde auf ca. 20% Lactosegehalt verdünnt. Der tiefe pH-Wert von 3,5 wurde belassen.

In Abb. 7 ist der Lactoseabbau in Abhängigkeit des Molkedurchflusses dargestellt. Wie man sieht, verläuft die Lactose-Spaltung im sauren Molkeprodukt ähnlich wie die Hydrolyse von reiner Lactose.

Obwohl bei einem recht tiefen pH-Wert gearbeitet wurde, erwies sich die gebundene Lactase als relativ stabil. Nach 4 Wochen teils kontinuierlichem Betrieb war die hydrolytische Aktivität der Reaktorsäule bei einem Durchfluss von 2,9 l/h ungefähr 15% gesunken. Bei kleineren Durchflussraten kommt der Aktivitätsverlust weniger zum Ausdruck.

Auch während diesen Versuchen wurde keine Kontamination durch Mikroorganismen festgestellt.

b) Ein ähnlicher Hydrolyseverlauf der Lactose wurde in einem weiteren Lactase-Reaktor gemessen, der mit einem Molke-Dialysat oder Permeat aus der Molkerei in Uster gespeist wurde. Die neutrale, entproteinisierte Molke wurde vorher mit Zitronensäure auf pH 4,5 gebracht und dann bei 50°C durch den Lactase-Reaktor von oben nach unten gepumpt. Die Reaktions säule war jedoch nur kurze Zeit funktionstüchtig, da bei 50°C ein schwerlösliches Calciumsalz der Zitronensäure im Reaktorbett auskristallisierte und damit den Substratdurchfluss blockierte. Vor der Verwendung des Molkedialysates muss man das Calciumsalz entfernen. Dies geschieht am einfachsten durch kurzes Erhitzen des Molkedialysates, beim Abkühlen fällt das Calciumsalz aus und kann leicht abfiltriert werden.

In weiteren Experimenten haben wir auch native Molken als Substrat für die PAG-fixierte Lactase zu verwenden versucht. Neutrale als auch saure Molken jedoch sind ausserordentlich labile Substrate. Vor allem die Restproteine der Molke wirken störend, sie denaturieren leicht und fallen aus. Dies ist auch der Grund, warum Untersuchungen über Lactose-Hydrolyse mit immobilisierten Lactasen fast ausschliesslich in enteweißten Molken durchgeführt werden. So zeigte es sich auch bei unseren Experimenten, dass der Lactase-Reaktor, betrieben nach dem sogenannten «Plug-Flow» (d. h. Substratdurchfluss von oben nach unten),

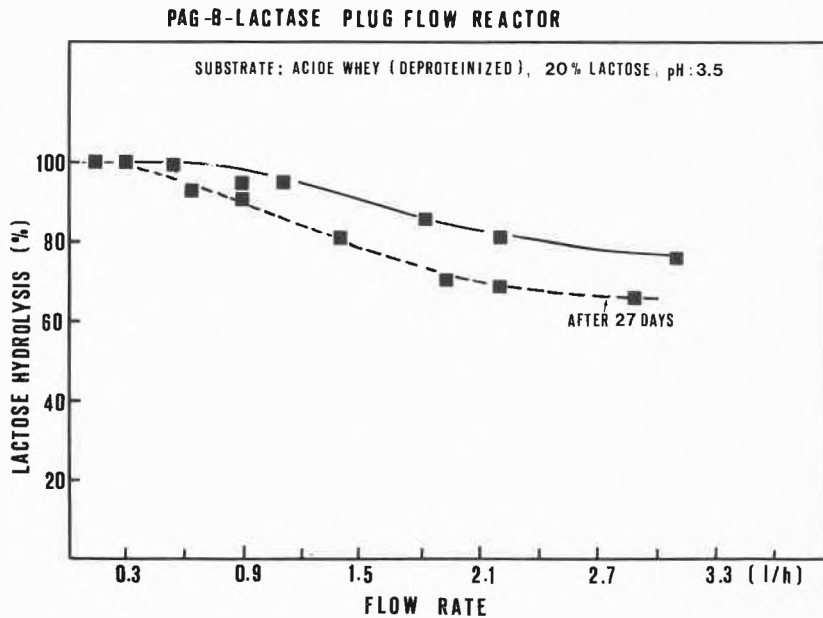


Abb. 7: Hydrolyse von Lactose in saurer Molke mittels Plug-Flow-Reaktor in Abhängigkeit von der Durchflussgeschwindigkeit:

Aufkonzentrierte enteisste saure Molke (pH 3,5), verdünnt auf 20% Lactosegehalt, wurde bei 50°C durch eine Reaktor-Säule (5 × 30 cm) gefüllt mit 300 ml Sediment der PAG-B-immobilisierten Lactase-LP, gepumpt.

ungeeignet ist für die Lactosehydrolyse in nativer Molke. Denaturierte Molkeproteine verkleistern mit der Zeit das Trägerbett des Lactase-Reaktors und führen zu einer Verstopfung. Die vorherige Filtration oder Zentrifugation der Molke zeigt wenig Einfluss und ist problematisch. Für die Lactosehydrolyse in nativer Molke müssen andere Reaktoren konstruiert [3, 4] oder andere Träger für die Lactase verwendet werden [5].

Zu erwähnen sind Forscher in den USA, wie *Hasselberger et al.* [3], welche die Möglichkeiten untersuchen, Molke mit Lactase, gebunden an schwere Partikel wie Titanoxid oder rostfreie Stahlpartikel, zu behandeln. Diese schweren Partikel, gepackt in eine Säule, erlauben es, mit einem Substratdurchfluss von unten nach oben zu arbeiten (ein s. g. fluidized bed reactor). In diesem System sollte es zu keinen Verstopfungen führen. Unsere PAG-Harz-beschichteten Bimssteinpartikel sind für ein floatierendes Reaktorbett zu leicht.

Zusammenfassend sei gesagt, dass mit der PAG-B-immobilisierten Lactase-LP aus *A. niger* die Lactosehydrolyse in enteisster oder ultrafiltrierter angesäuertes Molke kontinuierlich durchführbar erscheint.

Ökonomische Aspekte dieser Technologie wurden bei uns nicht näher untersucht. Problematisch erscheint der Lactoseabbau in nativer Molke. Anstrengungen in dieser Richtung, auch von seiten der Milchindustrie, könnten aus billiger Molke einen wertvollen Nahrungsmittelzusatz entstehen lassen.

#### Literatur

1. T. P. Shukla: Beta-Galactosidase Technology, A solution to the lactose problem. CRC Critical Reviews in Food Technology, January 1975: 325-356.
2. H. H. Weetall, N. B. Havewala, W. H. Pitcher, C. C. Detar, W. P. Vann and S. Yaverbaum: The Preparation of Immobilized Lactase and its Use in the Enzymatic Hydrolysis of Acid Whey, *Biotechnol. Bioeng.* 16 (1974) 295-313.
3. F. X. Hasselberger, B. Allen, E. K. Paruchuri, M. Charles and R. W. Coughlin: Lactase Bonded to Stainless Steel and other Dense Carriers for Use in Fluidized Bed Reactors, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 57 (1974) 1054-1062.
4. T. T. Ngo, D. Narinesingh and K. J. Laidler: Hydrolysis of D-Galactosides in an Open Tubular Lactase Reactor, *Biotechnol. Bioeng.* 18 (1976) 119-127.
5. G. O. Hustad, T. Richardson and N. F. Olson: Immobilization of  $\beta$ -Galactosidase on an Insoluble Carrier with a Polyisocyanate Polymer, *J. Dairy Sci.* 56 (1973) 1111-1122.
6. V. Krasnobajew und R. Böniger (L. Givaudan & Cie. SA) Schweiz. Patentanmeldung 1973 Nr. 2603 173.

## Trägergebundenes $\alpha$ -Chymotrypsin – Katalysatoreffektivität und ihr Einfluss auf enzymkinetische Parameter

W. Halwachs \*

Institut für Technische Chemie der TU Hannover

#### Zusammenfassung

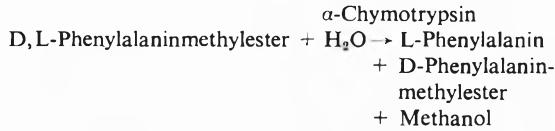
Die Katalysatoreffektivität eines speziellen trägergebundenen  $\alpha$ -Chymotrypsinpräparates bei der schnellen enzymatischen

Hydrolyse von L- und D,L-Phenylalaninmethylester liegt bei optimalen Reaktionsbedingungen zwischen 10 und 30% und ist eine Funktion der Konzentration. Dieser Effekt kann als Ursache für die Vergrößerung der enzymkinetischen Parameter  $K_M$  und  $K_S$  bei der Fixierung von nativem  $\alpha$ -Chymotrypsin angesehen

\* Dr. W. Halwachs, Institut für Technische Chemie der TU Hannover, Callinstrasse 46, D-3000 Hannover 1

werden. Charakteristisch für die scheinbaren Parameter des immobilisierten Enzyms ist der Thiele-Modell.

Der untersuchte trägerfixierte Biokatalysator kann zukünftige kommerzielle Bedeutung für die Herstellung der essentiellen aromatischen Aminosäure L-Phenylalanin erlangen. Hierzu wird D,L-Phenylalanin verestert und danach das Racemat stereospezifisch mit  $\alpha$ -Chymotrypsin hydrolysiert:



Die Reaktion erfolgt gemäss einer modifizierten Michaelis-Menten-Kinetik mit gemischter Hemmung durch den D-Phenylalaninmethylester [1]. Am trägerfixierten  $\alpha$ -Chymotrypsin [2] tritt Porendiffusionshemmung auf, die die Katalysatoreffektivität vermindert. Man erkennt diese Stofftransporthemmung an der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit von äquimolaren Mengen  $\alpha$ -Chymotrypsin bei Vergleich von nativem und trägerfixiertem Enzym.

Der Einsatz einer definierten Molzahl  $\alpha$ -Chymotrypsin erfordert die Kenntnis der Anzahl enzymatisch aktiver Zentren pro Gramm Präparat. Diese wird mit Hilfe des active-site-tests bestimmt [2-4] und beträgt je nach Präparat für natives Enzym 33-36  $\mu\text{mol/g}$  sowie 0,2-0,3  $\mu\text{mol/g}$  für trägerfixiertes  $\alpha$ -Chymotrypsin. Abb. 1 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit von 1  $\mu\text{mol}$  nativem  $\alpha$ -Chymotrypsin (o) und trägerfixiertem Enzym ( $\Delta$ ) bei  $\text{pH} = 6$  und  $25^\circ\text{C}$  als Funktion der Konzentration von L-Phenylalaninmethylester. Die Anfangskonzentration beträgt 0,2 mol/l (200 mM). Die erheblich niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit des trägerfixierten Enzyms verdeutlicht die Porendiffusionshemmung. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von trägerfixiertem zu nativem Enzym stellt den Effektivitätsfaktor des Katalysators dar (Abb. 2).

Die Katalysatoreffektivität ist aufgrund der vorliegenden Enzymkinetik abhängig von der Sub-

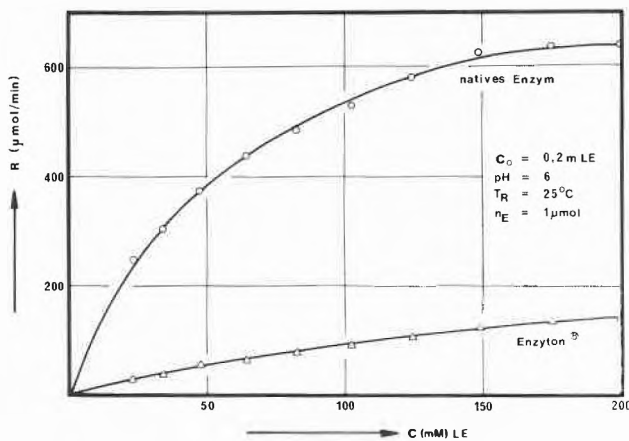


Abb. 1: Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Konzentration.

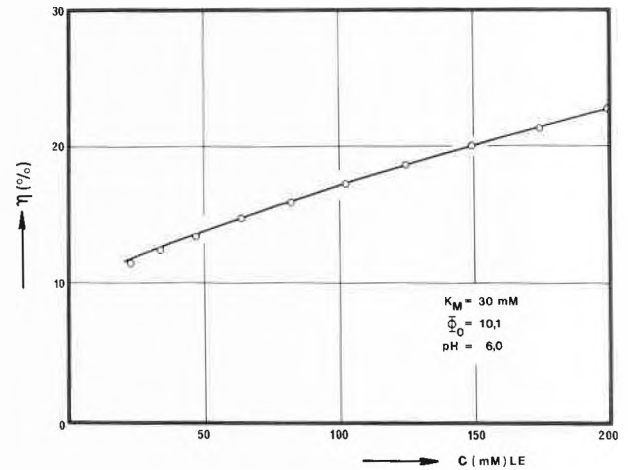


Abb. 2: Katalysatoreffekt als Funktion der Konzentration.

stratkonzentration. Parameter ist der Thiele-Modell  $\Phi = r_0 \cdot [V_{\text{max}}(\text{pH})/D_{\text{eff}} \cdot K_M]^{1/2}$ . Die Michaelis-Menten-Konstante  $K_M$  ist bei Einsatz von D,L-Phenylalaninmethylester durch die Substratkonstante  $K_S$  zu ersetzen, die eine Funktion der D-Phenylalaninmethylesterkonzentration ist.

Die mit wachsender Substratkonzentration zunehmende Katalysatoreffektivität bewirkt eine Veränderung der enzymkinetischen Parameter  $K_M$  bzw.  $K_S$  des nativen Enzyms zu scheinbaren Grössen  $K_M^{\text{app}}$  und  $K_S^{\text{app}}$  des trägerfixierten Enzyms (Tabelle 1).

Tabelle 1

Substratkonzentration	$K_M$ bzw. $K_S$ [mM]	$K_M^{\text{app}}$ bzw. $K_S^{\text{app}}$ [mM]
100 mM LE	30	150
100 mM DLE	64,5	120
400 mM DLE	182	283

LE = L-Phenylalaninmethylester

DLE = D, L-Phenylalaninmethylester

Die Vergrößerung von  $K_M$  bzw.  $K_S$  nach Fixierung von  $\alpha$ -Chymotrypsin auf einem porösen Träger kann somit allein als Folge der Porendiffusionshemmung interpretiert werden.

Trägerfixiertes  $\alpha$ -Chymotrypsin besitzt im Vergleich zu nativem Enzym eine scheinbar geringere Substrat-

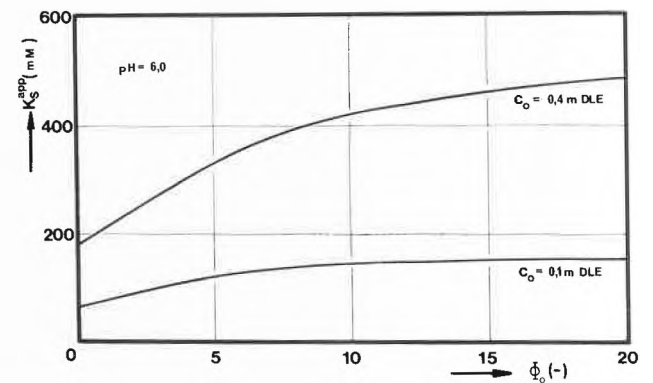


Abb. 3:  $K_S^{\text{app}}$  in Abhängigkeit vom Thiele-Modul.

affinität, die mit zunehmender Porendiffusionshemmung abnimmt.

Abb. 3 zeigt berechnete Kurvenverläufe von  $K_S^{app}$  für zwei verschiedene Substratkonzentrationen in Abhängigkeit vom Thiele-Model  $\Phi_0$ . Tritt keine Stofftransporthemmung im Katalysator auf ( $\Phi_0 = 0$ ), gilt  $K_S^{app} = K_S$ . Mit zunehmender Porendiffusionshemmung (abnehmende Katalysatoreffektivität,  $\Phi_0 \rightarrow \infty$ ) wächst  $K_S^{app}$ .

### Literatur

- 1 W. Halwachs: Dissertation, TU Hannover (1976).
- 2 Das Präparat wurde freundlicherweise von Boehringer Mannheim GmbH zur Verfügung gestellt.
- 3 G. R. Schonbaum, B. Zerner und M. L. Bender: J. Biol. Chem. 236 (1961) 11.
- 4 M. L. Bender, M. L. Begecanton, R. L. Blakeley, L. J. Brubacher, J. Feder, C. R. Gunter, F. J. Kezdy, J. V. Killheffer jr., T. H. Marshall, C. G. Miller, R. W. Roeske und J. K. Stoops: J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 24.

## Planung von Experimenten zur Bestimmung von Modellparametern der Prozesskinetik im Falle einer Multi-Gas-Substrat-Fermentation

A. Moser\*

Technische Universität Graz

Zur Vorausberechnung der Leistung und des Betriebsverhaltens von Bioreaktoren sowie zur Auswahl des Reaktors mit optimalem Umsatz und der optimalen Betriebsbedingungen finden mathematische Modelle vorteilhafte Verwendung. Die Qualität und Vertrauenswürdigkeit solcher Modelle ist bei vorhandener und kontrollierter Adäquatheit in starkem Masse von der Güte der reaktionstechnischen Parameter abhängig. Daher ist der Bestimmung dieser Parameter aus Experimenten grosse Aufmerksamkeit zu widmen. Diese Modellverifizierung und Parameterestimierung sind eng miteinander verknüpft und werden in ihrer Wichtigkeit nur von der Modellbildung übertroffen. Die Bildung eines adäquaten Modelles (Abb. 1) ist auf der Basis von als signifikant erachteten Variablen vorzunehmen, so dass das Modell den Prozess in seinen als wesentlich erachteten Vorgängen und Abhängigkeiten, entsprechend eines bestimmten Zieles, quantitativ innerhalb bestimmter Grenzen beschreibt. Die logische Planung von gezielten Experimenten, als ein Teil der Strategie der Modellbildung, dient zur Ermittlung erster Werte für die Modellparameter und bildet die Grundlage zur systematisch unverfälschten Bestimmung und die Voraussetzung für eine statistische Versuchsplanung zur präzisen Parameterestimierung, die erst zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen kann [1].

Die Planung von Experimenten wird im Zusammenhang mit der Bildung eines mathematischen Modelles der Prozesskinetik aus dem Bereich der Biotechnologie dargestellt. Biotechnologische Prozesse (Fermentations- und Enzymtechnologie) sind Mehrphasenreaktionen (Gas-Flüssig-Fest) wobei die Festphase in der die biokatalytischen Reaktionen ablaufen, also die Mikroorganismenzellen bzw. Enzyme, in der Flüssigkeit in Form von Flocken oder Filmen verteilt ist. Biotechnologische Prozesse stellen also Übergangsfälle

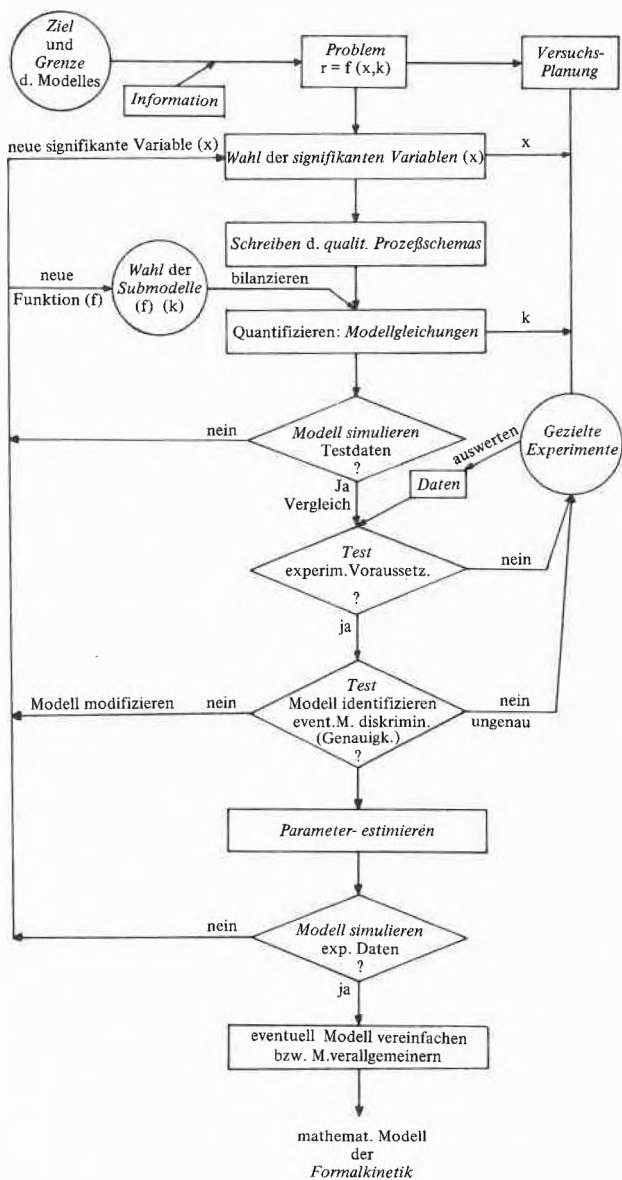


Abb. 1: Vorgangsweise der Bildung eines mathematischen Modelles der Formalkinetik.

\* Dr. A. Moser, Institut für Biochem. Technologie und Lebensmittelchemie (Vorstand Prof. R. M. Lafferty), Technische Universität, A-8010 Graz

zwischen homogenen und heterogenen Reaktionen dar, wo die Vorgänge des Wachstums und der Produktbildung immer mit Transportvorgängen gekoppelt sind. Als spezielles Beispiel eines biotechnologischen Prozesses wird eine Multi-Gassubstrat-Fermentation herangezogen, bei der die Zellen X in der Flüssigkeit in einem Reaktor des Rührkesseltypes gut vermischt sind (pseudohomogene Fest-Flüssig-Phase) und die benötigten Substrate in Form der Gase O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> in die Flüssigkeit eingetragen werden. Die vorliegende Knallgasfermentation kann zur Gewinnung von Biomasse, also Protein dienen, wenn eine N-Quelle in ausreichender Menge (N > 300 mg/l [2]) neben einigen Spurenelementen und Nährstoffen S<sub>i</sub> im Überschuss zugeführt wird. Knallgasbakterien (*Alcaligenes entrophus* H16 bzw. *Hydrogenomonas*) können nämlich molekularen H<sub>2</sub> oxidieren, O<sub>2</sub> als e-Acceptor verwenden und den Grossteil der im Stoffwechsel gewonnenen Energie ausnützen, um CO<sub>2</sub> zu reduzieren und unter Ausnützung der N-Quelle das Protein aufzubauen [3]. Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung des Prozesses in einem kontinuierlichen Rührkessel.

**Modellbildung**

*1. Ziel und Grenzen des Modelles festlegen:*

Das Ziel ist die formalkinetische Beschreibung der Biomasseproduktion auf makroskopischer Beobachtungsebene, und zwar begrenzt auf das stationäre Verhalten in einem Rührkessel bei T = konstant, pH = konstant und gültig für einen Konzentrationsbereich der Variablen. Die beobachtete Bildung von poly-Hydroxybuttersäure als Speicherstoff der Zellen sei hier vernachlässigt, da sie nur ca. 5% des Zelltrockengewichts beträgt, wenn in erster Linie dafür gesorgt ist, dass die Konzentration der N-Quelle über einem kritischen Wert liegt (N > 300 mg/l [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [2].

*2. Prozessvariablen wählen:*

X, N, O, H, C (Analysenmethoden)

*3.1. Prozessschema erstellen:*

Vereinfachtes Prozessschema für autolithotrophes Wachstum schreiben, wobei die stöchiometrischen Koeffizienten in dieser Bruttogleichung weggelassen sind, da die Stöchiometrie des Prozesses über die Wachstumsgeschwindigkeit bzw. Verbrauchsgeschwindigkeiten (vgl. Gl. 1. b) erreicht wird:



*3.2. Wesentliche Vorgänge des Prozesses erkennen (Prozesscharakteristika):*

1. Autokatalytisches Wachstum
2. Endogener Metabolismus
3. Interphasenstofftransporte
4. Stimulierung des Wachstums durch N, O, H, C
5. Substrat-Inhibierung des Wachstums durch N, O, H, C
6. keine Produktinhibition durch P<sub>i</sub>

*4.1. Prozesscharakteristika mathematisch formulieren (Submodelle):*

ad 1:  $r_x = \mu X$  und  $r_o = -\frac{1}{Y_{x/o}} \cdot r_x$  usw. (Gl. 1. a und 1. b)

ad 2:  $r_x = -k_d \cdot X$  und  $m_o = \frac{1}{Y_{x/o}} k_d$  usw. (Gl. 2. a und 2. b)

ad 3: allgemeine Stofftransportgleichung:

$\frac{dc_L}{dt} = k_{tot} \cdot a (c^* - c_L)$  (Gl. 3)

mit  $\frac{1}{k_{tot}} = \frac{1}{k_L} + \frac{He}{k_G}$  (Gl. 4)

$k_{tot} \approx k_L$  wenn  $He \rightarrow 0$  (schwer lösliche Gase O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>)

$k_{tot} \approx k_G$  wenn  $He \rightarrow \infty$  (leicht lösliche Gase)

Von der Grösse des Henry-Verteilungskoeffizienten He hängt demnach der Anteil eines Gasfilmes am Gesamtwiderstand für den Stofftransport ab.

Gleichung 4 berücksichtigt ausserdem nicht einen möglichen Widerstand durch den Flüssigfilm an der Festphase, da dieser bei einzelligen Mikroorganismen in nieder viskosen Medien bei normaler Mischwirkung des Fermenters vernachlässigt werden kann [4].

Weiter wird in allen Gleichungen des Stofftransportes eine eventuell mögliche Beschleunigung durch biochemische Reaktionen nicht berücksichtigt, da in diesem Punkt in der Literatur noch keine Übereinstimmung herrscht [5].

Ad 4 und 5: allgemeiner Ansatz für Stimulierung und Inhibierung des Wachstums durch die Substrate:

$\mu = \mu_m \frac{S}{(K_s + S) (1 + S/K_I)}$  (Gl. 5)

Im Fall der Knallgasfermentation spielt die Produktinhibition keine Rolle. Die wohl beobachtete Substratinhibition wird durch Hinzunahme eines Termes K<sub>I</sub> in einer erweiterten Monod-Gleichung erfasst.

Bei allen Formulierungen, genau so wie bei einer eventuellen Erfassung der Temperaturabhängigkeit durch eine Arrhenius-Funktion und einer pH-Abhängigkeit durch eine Gleichung für gemischte Inhibitionen, handelt es sich um rein formalkinetische Ansätze, die keinem Mechanismus streng zugeordnet werden können und daher jederzeit durch andere Beziehungen ersetzbar sind, solange diese innerhalb der gewünschten Genauigkeit ebenso zutreffen.

*4.2. Modellgleichungen für die Variablen aus einer Bilanz in der Flüssigphase bei kontinuierlicher Kultur im Rührkessel, vgl. Abb. 2*

$r_X = \mu X - k_d X - D X$  (Gl. 6)

$r_N = -\frac{1}{Y_{X/N}} \mu X - m_N X - D(N_0 - N)$  (Gl. 7)

$r_O = {}_o k_L a (O^* - O) - \frac{1}{Y_{X/O}} \mu X - m_O X - D O$  (Gl. 8)

$r_H = {}_H k_L \cdot a (H^* - H) - \frac{1}{Y_{X/H}} \mu X - m_H X - D H$  (Gl. 9)

$r_C = k_{tot} \cdot a (C^* - C) - \frac{1}{Y_{X/C}} \mu X - m_C X - D C$  (Gl. 10)

mit

$$\mu = \mu_m \frac{N}{(K_N + N)(1 + N/K_{I,N})} \frac{O}{(K_O + O)(1 + O/K_{I,O})} \frac{H}{(K_H + H)(1 + H/K_{I,H})} \frac{C}{(K_C + C)(1 + C/K_{I,C})} \quad (\text{Gl. 11})$$

Im stationären Fall sind alle  $r$ -Werte gleich Null und die Konzentrationen  $X$ ,  $N$ ,  $O$ ,  $H$ ,  $C$  werden zu den Gleichgewichtswerten der kontinuierlichen Kultur  $\bar{X}$ ,  $\bar{N}$ ,  $\bar{O}$ ,  $\bar{H}$ ,  $\bar{C}$ .

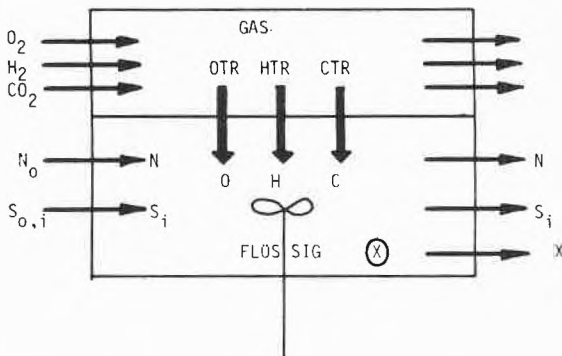


Abb. 2: Schematische Darstellung des Prozesses der Multi-Gas-Substrat-Fermentation in einem Bioreaktor vom Typ eines Gas-Flüssig-Rührkesselreaktors mit pseudohomogener Verteilung der Festphase in der Flüssigkeit.

Ob diese Modellgleichungen zutreffend sind, kann durch Simulation mittels geschätzter Testdaten bzw. durch Vergleich mit Experimenten kontrolliert werden. Die Grenzen der Gültigkeit des Modelles für einen bestimmten Konzentrationsbereich repräsentieren sich deutlich in der allgemeingültigen Gl. 11, die sich stark vereinfacht, wenn einige der Komponenten in einer Konzentration vorliegen, die zwar keine Substratlimitierung ( $S_i > K_{S_i}$ ) aber auch keine Substratinhibition ( $S_i < K_{I,S_i}$ ) zur Folge hat. Dass das Wachstum tatsächlich als Überlagerung von Stimulierung und Inhibition durch Substrate bei gleichzeitiger Wirksamkeit des endogenen Metabolismus beschrieben werden kann, zeigt z. B. Abb. 3 für den Fall der Abhängigkeit von der Konzentration der N-Quelle  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Prinzipiell ist also Gl. 11 geeignet die Wachstumsgeschwindigkeit zu beschreiben, wenn man gleichzeitig berücksichtigt, dass über die jeweiligen Konzentrationswerte  $N$ ,  $O$ ,  $H$ ,  $C$ ,  $X$  die entsprechenden Gl. 6–10 mit Gl. 11 gekoppelt sind. Steigt die Konsumtionsgeschwindigkeit eines der Substrate, so kann Stofftransportlimitierung eintreten, wenn der Term für den Substrattransport nicht verbessert werden kann. In diesem in der Literatur zu beobachtenden Fall zeigt sich eine dafür typische lineare Wachstumssphase. All diese Effekte sind in einer Versuchsplanung zu berücksichtigen, um eine gute Modellidentifizierung und präzise Parameterestimierung zu erreichen.

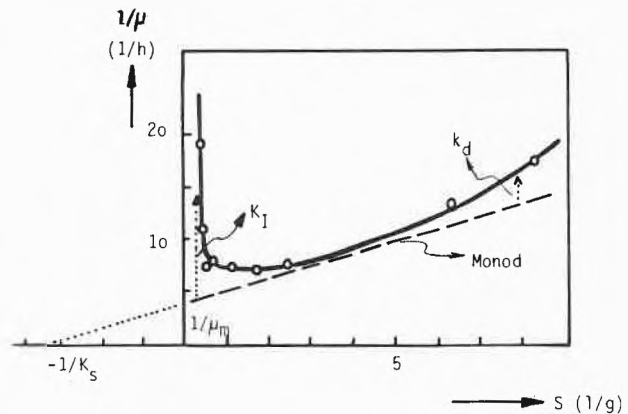


Abb. 3: Doppelt reziproke Darstellung nach Lineweaver-Burk des autolithotrophen Wachstums von *Alcaligenes* [2].

### 5. Planen der Versuche:

5.1. Bei der Ermittlung einer Multisubstratkinetik ist dafür zu sorgen, dass abwechselnd nur eine Komponente in der Konzentration in der Flüssigkeit variiert wird und alle anderen konstant gehalten werden.

5.2. Zur unverfälschten Messung der Kinetik müssen alle Transportvorgänge ausgeschaltet werden, d. h. die Transportvorgänge aller Substrate in der Flüssigkeit zu den Zellen und die Transportvorgänge der Gas-substrate aus der Gas- in die Flüssigphase.

Für diese Kontrolle gibt es zwei Möglichkeiten:

- Messen der aktuellen Konzentration an  $O$ ,  $H$ ,  $C$  und Erhöhen der Transportgeschwindigkeiten des OTR, HTR und CTR, so dass der Eintrag grösser ist als der Bedarf (B). Es müssen also die Werte für OB, HB und CB bekannt sein.
- Anwenden des Mischzeit-Konzeptes und der Regel, dass man in einem Rührkessel von genügender Mischung aller Stoffe in der Flüssigphase reden kann, wenn die Mischzeit  $t_M$  eine Zehnerpotenz kleiner ist als die schnellste Reaktionszeit  $t_r$ . Der schnellste Vorgang in aeroben Fermentationen ist der  $\text{O}_2$ -Verbrauch, im Falle der Knallgasfermentation ist dies der  $\text{H}_2$ -Verbrauch, so dass der Wert für  $t_r$  aus einem Diagramm zu entnehmen ist, das die zeitliche Änderung der Konzentration nach der sogenannten dynamischen Methode bei  $\text{H}_2$  darstellt. Bei Ab-drehen der  $\text{H}_2$ -Zufuhr nimmt die aktuelle  $H$ -Konzentration entsprechend der Verbrauchskinetik ab und erreicht bei  $H_{\text{krit}}$  den kritischen Wert, wo die Reaktionsordnung sich von  $n_H = 0$  auf  $n_H = 1$  zu ändern beginnt. Die relative Wachstumsgeschwindigkeit kann also nicht mehr auf den maximalen Wert aufrechterhalten werden d. h. hier tritt Stofftransportlimitierung ein.

Um nun die Sicherheit zu haben, dass keine der Transporte limitierend sein können, genügt die indirekte Kontrolle dass  $t_{r,H} > 0,1 t_M$ .

5.3. Als nächster Schritt ist der endogene Metabolismus quantitativ zu erfassen (Lit.6). Für eine Batch-Kultur sind nach Gl.6 alle  $\mu$ -Werte, die nach der Integral-Methode aus der Steigung eines Diagrammes  $\ln(X/X_0)$  gegen  $t$  ermittelt werden durch  $k_d$  verfälscht. Der  $k_d$ -Wert kann nach der differentiellen Methode in einer Batch-Kultur aus dem Rückgang der Zellmasse nach dem Zeitpunkt  $S_i = 0$  nach Gl.2a berechnet werden. Die Koeffizienten für den Erhaltungsstoffwechsel der einzelnen Substrate ( $m_{S_i}$ ) ermittelt man aus einer graphischen Auftragung der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit gegen  $\mu$  entsprechend Gl. 12.

$$r_0 = \frac{\mu X}{Y_{X/O}} + m_0 X \quad (\text{Gl.12})$$

Gleichzeitig erhält man daraus die Werte für die einzelnen Ertragskoeffizienten  $Y_{X/S_i}$  des Wachstums bezogen auf das jeweilige Substrat, die stöchiometrischen Koeffizienten vergleichbar sind.

5.4. Nunmehr können die  $\mu$ -Werte korrigiert werden und in einer Auftragung  $(\mu + k_d)^{-1}$  gegen  $(S_i)^{-1}$  erhält man die typische Kurve für die Substratinhibition. Die Inhibitionskonstante  $K_I$  der einzelnen Substrate kann z. B. aus einem entsprechenden Monod-Plot graphische oder genauer nach einem rechnerischen Ausgleichsverfahren nach dem Kriterium der kleinsten Abweichungsquadrate zwischen Messwerten und Modellgleichung mittels eines Digitalrechners ermittelt werden. Das doppelreziproke Diagramm dient auch zur graphischen Ermittlung der  $\mu_m$ - und  $K_S$ -Werte der einzelnen Substrate. Besser als ein solches Lineweaver-Burk-Diagramm eignet sich eine einfach reziproke Auftragung nach Eadie und Hofstee, wo keine Ansammlung der Messpunkte an einer Stelle erfolgt und wo dem Messpunkt bei niederen  $S$ -Werten grosse Wichtigkeit bei der Geradenlegung zukommt. Wiederum erfolgt mittels einer Regressionsgeraden eine genauere Parameterbestimmung.

Ganz allgemein sind zur Bestimmung von  $K_S$ -Werten folgende Bemerkungen zu machen:

- Höhere  $K_S$ -Werte werden gefunden bei Vorliegen von nichterkannter schlechter Mischung, endogenem Stoffwechsel, Multi-Substrat-Stimulierung, Inhibition durch Produkt.
- Generell soll zu einer Modellidentifizierung, z. B. der Monod-Beziehung, zuerst ein Messpunkt bei der praktisch maximal möglichen  $S$ -Konzentration, d. h.  $D \rightarrow D_c$ , und dann ein Messpunkt im Bereich  $S \approx K_s$  gefahren werden.

In einer kontinuierlichen Kultur nach dem Chemostatprinzip ist in dem Bereich ( $D \rightarrow D_c$ ) die Messung jedoch erschwert, da die Regelstabilität des Chemostaten hier nicht gegeben ist und die Zellen ausgewaschen werden. Abb. 4 zeigt diesen Sachverhalt.

Nachdem die Genauigkeit der Parameter davon abhängt, je näher die Durchflussrate  $D \rightarrow D_c$ , ergibt sich die Schlussfolgerung, dass man vorteilhaft eine andere

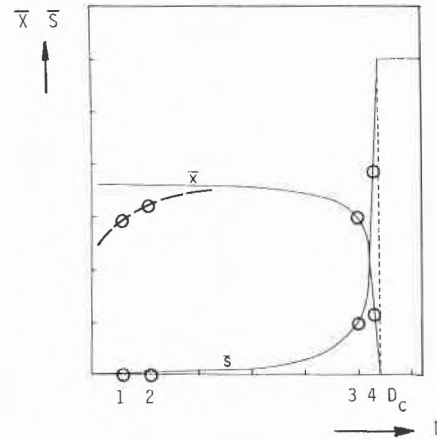


Abb. 4. Zellkonzentration und limitierende Substratkonzentration im stationären Zustand einer kontinuierlichen Kultur als Funktion der Verdünnungsgeschwindigkeit  $D$ , die im Rührkessel umgekehrt proportional der mittleren Verweilzeit ist.

Prozessführung für die prozesskinetische Analyse heranziehen muss.

Geeignet dafür sind das Turbidostat-Prinzip im kontinuierlichen Rührkesselreaktor bzw. das Zulaufverfahren (extended culture) im Batch-Betrieb oder auch ein Bioreaktor mit Zellmasserückführung, da hier kein Auswaschen bei  $D \rightarrow D_c$  erfolgt. Eine Modellidentifizierung muss generell vor der Parameterestimierung vorgenommen werden. Gerade im Fall der Multi-Gas-Substrat-Fermentation wäre die Gültigkeit der Monod-Beziehung zu überprüfen. Um die Konzentrationsabhängigkeit des Wachstums von den einzelnen Gassubstraten zu bestimmen, muss man bei vorgegebener konstanter Konzentration in Analogie zum Chemostat gearbeitet werden. Sinngemäß ist also ein sogenannter Oxistat bzw. Hydrogenostat usw. einzurichten. Dies kann z. B. durch einen Gaskreislauf mit Regelung der Konzentration erzielt werden [7].

Durch die Quantifizierung des Prozesses mit Hilfe eines mathematischen Modelles im Zusammenhang mit der exakten Bestimmung der Parameter ist die Basis geschaffen, eine Optimierung der Knallgasreaktion  $6H_2 + 2O_2 + CO_2 \rightarrow X + 5H_2O$  und damit eine optimale Biomasseproduktion durchzuführen.

#### Literatur

- H. Hofmann: *Chimia* 29 (1975) 4, 159–165.
- B. Sonnleitner: Diplomarbeit 1976, T. U. Graz.
- R. M. Lafferty et al.: in *Dechema Monographie* Bd. 71, Technische Biochemie, 37–56, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1973.
- E. S. Bylinkina und V. V. Birokov: *Proc. IV IFS, Fermentation Technol. Today* 105–115 (1972).
- G. T. Tsao et al.: *Proc. IV IFS, Ferment. Technol. Today* 65–71 (1972);  
b. H. Yagi und F. Yoshida: *Biotechnol. Bioengng* 17 (1975) 1083–1098.
- A. Moser und W. Steiner: *Europ. J. Appl. Microb.*, 1 (1975) 281–289.
- B. F. Nesterov et al.: *Proc. 5th Intern. Ferment. Symp.* Berlin 1976, 26.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

*Hedi B. Alther*, Frau Dr., St.-Jakob-Strasse 29, 4052 Basel  
*Bruno Domeisen*, Dr., Aspermontstrasse 7, 7000 Chur  
*Jean-Paul Schroeter*, dipl. Chem., c/o Source d'Aproz,  
 Case postale 326, 1951 Sion

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

## Chronik

### Dr. Dr. h. c. Louis v. Planta 60jährig



Es mag manchem Chemiker ungewöhnlich erscheinen, wenn in dieser Zeitschrift einem «Nicht-Naturwissenschaftler» zu einem Geburtstag gratuliert wird. Dazu kommt noch, dass der 60jährige Wirtschaftsführer es möglicherweise selber nicht allzu sehr schätzt, wenn man ihn heute bereits als «Jubilär» anspricht, denn einerseits steht er in den Jahren grösster Leistungsfähigkeit, und andererseits möchte er diese Tage, abseits vom öffentlichen Gefeiertsein, einmal ganz seiner grossen Familie widmen, die ihm trotz enormer beruflicher Belastung Mittelpunkt seines gesellschaftlichen und geistigen Lebens geblieben ist.

Dr. *L. v. Planta*, Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Ciba-Geigy AG, kann als Jurist sicher keine chemischen Formeln lesen und kein NMR-Spektrum interpretieren. Aber er weiss, was Chemie ist, er weiss, was man mit der Chemie macht, und er kennt die wirtschaftliche Bedeutung der industriellen Chemie für unser Land. Er ist sich deshalb auch voll der Verantwortung bewusst, welche die schweizerische Chemische Industrie und insbesondere das von ihm präsierte Unternehmen mit seinen über 75000 Mitarbeitern im Konzern und deren 20000 im schweizerischen Stammhaus, das allein rund 2000 Naturwissenschaftler beschäftigt, zu tragen hat. Der Jubilar hat auch als früherer Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie und neuerdings als Präsident des Vorortes des Schweizerischen Handels- und Industrievereins immer wieder gezeigt, wie eminent wichtig für das Überleben unserer schweizerischen Wirtschaft und damit für die Zukunft unseres Landes

eine überdurchschnittlich gute Grundlagenforschung als unverrückbare Basis für die angewandte und industrielle Forschung und Entwicklung ist. Mit Überzeugung setzt er sich deshalb dafür ein, dass die Vertreter der Wirtschaft sich nicht nur in wirtschaftspolitischen Fragen und Problemen engagieren müssen, sondern dass es auch zu ihren Aufgaben gehört, einen intellektuellen Beitrag zu einer schweizerischen Bildungs-, Wissenschafts- und Forschungspolitik zu leisten. Die Förderung der Chemie mit ihren angrenzenden naturwissenschaftlichen und biologisch-medizinischen Disziplinen liegt ihm dabei besonders nahe, so dass die schweizerischen Chemiker guten Grund haben, sich am 15. März ebenfalls in die Reihe der Gratulanten zu stellen. *W. G. Stoll*

### Ernennungen – Beförderungen

*Universität Bern*. Dr. *Erwin Frei*, Leiter der Abteilung für Agrikulturchemie und Bodenkunde an der Eidg. Forschungsanstalt für landwirtschaftlichen Pflanzenbau Zürich-Reckenholz, wurde an der phil. nat. Fakultät zum Honorarprofessor ernannt.

*Universität Lausanne*. Dr. *Friedrich Lohse* wurde auf 1. Januar 1977 zum Assistenzprofessor am Institut für Organische Chemie ernannt.

*Universität Zürich*. PD Dr. *Fritz Knüsel* wurde an der Philosophischen Fakultät zum Titularprofessor ernannt für die Gebiete Mikrobiologie und Antibiotika-Forschung.

### Rücktritt

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*. Auf den 1. April 1976 ist Professor Dr. *Carl Martius*, Ordinarius für Biochemie, in den Ruhestand getreten. Eine Würdigung haben wir anlässlich seines 70. Geburtstages gebracht (CHIMIA 30 [1976] 217).

### Gestorben

#### Alfred Brunner †



Am 31. Januar 1977 ist Herr *Alfred Brunner* in seinem 66. Lebensjahr einer schweren Krankheit erlegen. Er zeichnete sich durch sehr geschicktes Handeln, zunächst auf dem Gebiet der Annoncenverwaltung, dann aber auch als Verleger von Zeitschriften und Lexika aus. Sein fachmännisches Können, die jederzeit korrekte und sorgfältige Art des Behandeln der Geschäfte und seiner Kunden und sein liebenswürdiges menschliches Verhalten brachten ihm beachtenswerte Erfolge.

Die näheren Beziehungen zum Schweizerischen Chemiker-Verband gehen nur auf das Jahr 1975 zurück, als ihm der Verlag der CHIMIA, jetzt verbunden mit seinem Chemie-Report, übertragen wurde. Der erste Jahrgang (1976 für die CHIMIA der 30., für den Chemie-Report der 8.), der unter der Leitung seines Verlages herauskam, darf füglich als ganz besonderer Erfolg in die Geschichte des Schweizerischen Chemiker-Verbandes eingehen. Es ist nicht nur gelungen, den Platz der Zeitschrift im Kreise ernsthafter Fachpublikationen in bester Form zu behaupten, es wurden auch viele Schwierigkeiten gemeistert und die Sorgen, welche die Herausgabe seiner Monatsschrift dem Chemiker-Verband bereitet hatten, weitgehend zum Verschwinden zu bringen.

Aufrichtige Dankbarkeit verbindet den Schweizerischen Chemiker-Verband und die Redaktion seiner Monatsschrift über sein irdisches Dasein hinaus mit Herrn Alfred Brunner.

*Vorstand und Redaktion*

### Prof. Dr. Heinrich Labhart zum Gedenken



Am 2. Februar 1977 verstarb unerwartet Professor Dr. *Heinrich Labhart*, Ordinarius für physikalische Chemie und Direktor des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Zürich. Professor Labhart stand mitten in fruchtbarer wissenschaftlicher Tätigkeit, und sein Hinschied ist für alle, die ihn kannten, ein unermesslicher Verlust.

Im Jahre 1919 geboren und in Küsnacht aufgewachsen, absolvierte Heinrich Labhart seine Studien in Physik an der ETH, wo er 1947 bei Professor Busch auf dem Gebiet der Festkörperphysik promovierte. Früh erkannte er die Bedeutung der Physik für die anderen Naturwissenschaften, insbesondere die Chemie. Sein Interesse reichte von der Grundlagenforschung bis zu Problemen der angewandten Physik. Nach einer Tätigkeit als Physiker an der Abteilung für industrielle Forschung der ETH und während kürzerer Zeit auch an der medizinischen Universitätsklinik in Basel, trat er 1951 ins physikalische Laboratorium der Ciba AG in Basel ein. Während seines dreizehnjährigen Wirkens in der Industrie liess der Verstorbene den Kontakt zur Hochschule jedoch nie abbrechen: 1952 habilitierte er sich auf dem Gebiete der Festkörperphysik an der ETH und wurde anschliessend auch Dozent an der Universität Basel. Danach wandte er sich der physikalischen Chemie zu, insbesondere der Molekülspektroskopie und Quantenchemie. Ein kurzer Studienaufenthalt an der Universität Chicago im Jahre 1956 brachte ihn in Kontakt zu theoretischen Chemikern wie *Robert Mulliken* und *John Platt*. Als wenige Jahre später am physikalischen Laboratorium der Ciba eine Forschungsgruppe für Farbstoffmolekülphysik gegründet wurde, übernahm er deren wissenschaftliche Leitung. 1958 wurde er auch zum nebenamtlichen ausserordentlichen Professor an der Universität Basel ernannt. Aus dieser Zeit stammen seine grundlegenden Beiträge zum Studium des optischen Verhaltens von Molekülen in elektrischen Feldern, der Elektrochromie, die ihn international bekannt machten. 1964 wurde Professor Labhart an die Stellung an der Universität Zürich berufen, die er bis

zu seinem Hinschied innehatte. Er stand dem Physikalisch-Chemischen Institut mit grosser Umsicht vor und baute es erfolgreich aus.

In den letzten zehn Jahren lag das Schwergewicht seines wissenschaftlichen Interesses auf dem Gebiet der Photochemie und dem Studium der Desaktivierung angeregter Molekülzustände. Es ist nicht möglich, seine zahlreichen Beiträge hier gebührend zu würdigen. Das Spektrum seiner wissenschaftlichen Tätigkeit war breit. Unter seinen zahlreichen Publikationen in Fachzeitschriften finden sich auch Beiträge zur chemischen Kinetik, zur magnetischen Resonanz, zur numerischen Quantenchemie und zur Instrumentaltechnik. Diese Arbeiten haben alle zu seinem internationalen Ansehen beigetragen.

Professor Labhart war ein bewährter Lehrer – davon zeugt auch seine in fünf Bänden erschienene «Einführung in die Physikalische Chemie» – und widmete sich intensiv der chemischen Grundausbildung. Doch lag ihm die wissenschaftliche Forschung wohl am nächsten. Eine feine Kombination von theoretischem Wissen und konstruktivem Geschick machten ihn zum glänzenden Experimentator. Zusätzliche Aufgaben, die ihm seine Stellung auferlegten, wie seine Tätigkeit im Forschungsrat des Schweizerischen Nationalfonds und seine Mitarbeit in universitären Kommissionen, erfüllte Professor Labhart mit grosser Kompetenz und Gewissenhaftigkeit. Zurückhaltend in seinem Auftreten und in keiner Weise autoritär, wusste er dennoch Massstäbe zu setzen. Sein ausgewogenes Urteil besass Gewicht, und nach seinem Rat wurde gefragt. Diese Qualitäten und seine Liebenswürdigkeit bewirkten, dass man für ihn nur Respekt und Zuneigung empfinden konnte. Professor Labhart sah die Rolle der Universität in erster Linie als Kulturträgerin. Seine humanistische Grundhaltung äusserte sich auch in der Liebe zur Musik, die er aktiv pflegte, und in seinem Sinn für das Literarische. Die schweizerische Wissenschaft verliert mit ihm einen hervorragenden Vertreter, und viele trauern um einen verehrten Freund.

*G. Wagnière*

## Veranstaltungen

### Inland

#### Intercolor 77

Die Fachmesse für Farbstofftechnologie findet vom 11. bis 15. Oktober 1977 in Basel statt. Als Veranstalter zeichnen Mack, Brooks Exh. Ltd., St. Albans, sowie die Schweizer Mustermesse Basel.

Gleichzeitig findet eine dreitägige Konferenz statt, an welcher international anerkannte Fachleute über moderne Produktionsverfahren, neue Entwicklungen und Fortschritte in der Farbentechnologie referieren.

Kontaktadresse: Mack, Brooks Exh. Ltd., 62/64 Victoria Street, St. Albans, Herts, AL1 3XT, England.

### Ausland

#### Internationales Salz-Symposium erstmals in Europa

Tagungsort für das V. Internationale Salz-Symposium 1978 ist Hamburg, Bundesrepublik Deutschland. Damit findet diese Veranstaltung zum ersten Mal ausserhalb Amerikas statt. In der Zeit vom 29. 5. bis 1. 6. 1978 treffen sich im Congress-Centrum Hamburg Fachleute aus aller Welt, die massgeblich auf den Gebieten Forschung, Abbau und Anwendung von Salz (NaCl) tätig sind. Das Symposium wird im Auftrag des Europäischen Salzstudien-Ausschusses (ESSA) vom Verein Deutsche Salzindustrie (VDS) ausgerichtet.

Nähere Einzelheiten teilt auf Anfrage mit:  
Kaliverein e. V., Postfach 32 66, D-3000 Hannover 1

## Buchbesprechungen

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Hauptwerk, Seltenerdelemente, Teil C: Die Verbindungen; Lieferung 3: Sc, Y, La und Lanthanide. XXXIV + 439 Seiten. Hauptredakteur: *H. Bergmann*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 794,-.

Der Band «Seltenerdelemente Teil C 3» bildet die Fortsetzung einer Serie von Bänden, in denen die Verbindungen der Elemente Sc, Y, La und Lanthanide behandelt werden. Während die kürzlich erschienenen Bände C 1 und C 2 den Verbindungen mit H, O und N sowie zugehörigen Alkalidoppelverbindungen gewidmet waren, werden im vorliegenden Band Fluoride, Oxidfluoride und zugehörige Alkalidoppelverbindungen abgehandelt. Einige Verbindungen aus dieser Klasse haben in jüngerer Zeit technische Bedeutung erlangt, dadurch, dass sie als Wirtsgitter für Lasermaterialien gebraucht werden können. Besonders mit  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  und  $\text{Er}^{3+}$  dotierte Kristalle von  $\text{MF}_3$  und  $\text{AMF}_3$  ( $A = \text{Alkaliion}$ ) ( $M = \text{La bis Nd}$ ) sind von grosser Bedeutung. Der vorliegende Band befasst sich allerdings nicht eingehend mit den spektroskopischen Eigenschaften der Lanthanid-Ionen in Kristallgittern. Auch auf die anwendungstechnisch wichtigen Phosphore wird nicht im Detail eingegangen. Sie sollen in einem zu erscheinenden separaten Band behandelt werden. Der Band C 3 beginnt mit einem umfangreichen Kapitel über Fluoride. Drei kürzeren Kapiteln über Oxidfluoride, Hydroxidfluoride und Nitridfluoride folgt ein letztes, wiederum umfangreiches Kapitel über Alkalifluorometallate. Die Literatur ist bis Ende 1975 ausgewertet, in einigen Fällen darüber hinaus.

*H. U. Güdel*

### Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie

Deutsche Ausgabe, Bände 1 und 2. Herausgegeben vom Deutschen Zentralausschuss für Chemie; Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, Band 1 1975, Band 2, 1976. Bisher erschienen: Band 1, Gruppen 1 und 2, IX + 95 Seiten; Band 2, Gruppe 1, XIX + 142 Seiten.

Die beiden Bände erscheinen in Lose-Blatt-Form in praktischen Ordnern. Die Gruppen 1 und 2 von Band 1 entsprechen den Abschnitten A und B der IUPAC-Regeln für die organische Nomenklatur 1969; als Gruppen 3 bis 6 werden sich die Abschnitte C bis F dieser Regeln, als Gruppe 7 die Nomenklatur der Steroide und als Gruppe 8 die Nomenklatur der Kohlenhydrate, Polysaccharide und Cyclite anschliessen. Nomenklaturregeln für weitere Spezialgebiete der organischen Chemie sollen im Band 2 als Gruppen 2 bis 5 folgen. Gemäss Vorwort des Herausgebers *H. Grünwald* ist beabsichtigt, die weiteren Abschnitte der Regeln in rascher Folge ins Deutsche zu übertragen.

Die vorliegenden Gruppen von Band 1 stellen weit mehr dar als eine blosser Übersetzung der entsprechenden englischen Abschnitte. Insbesondere wurden die Hinweise auf vorangehende oder folgende Regeln, deren Kenntnis für die richtige Interpretation und Anwendung einer bestimmten Regel notwendig ist, in besonders gekennzeichneten Anmerkungen stark vermehrt. Weiter wurden u. a. veraltete, irreführende Bezeichnungsbeispiele berichtigt, zusätzliche instruktive Formelbeispiele aufgenommen und die nur für Bezeichnung und Numerierung zweckdienlichen Rechteckformeln von polycyclischen Brückenkohlenwasserstoffen durch entsprechende Stereoformeln ergänzt. Wer häufig die Register der Chemical Abstracts benützt, wird die nun verbindliche Empfehlung,  $\ddot{a}$  in nichtdeutschen Wortbestandteilen durch  $e$  zu ersetzen, begrüssen, dagegen die Verbannung von Rest-Bezeichnungen mit zusätzlichem indiziertem Wasserstoff, wie 1(4H)-Naphthyliden bei Regel 24.3, in Fussnoten mit entsprechendem Kommentar eher bedauern. Dank den vielen bereits erwähnten Ergänzungen und Berichtigungen und dem leicht verständlichen Stil wird die vorliegende deutsche Fassung der

organischen Nomenklaturregeln nicht nur dem Spezialisten, sondern auch, und vor allem, dem gelegentlichen Benutzer eine wertvolle Hilfe sein.

Die von einer Kommission von zwölf namhaften Mitarbeitern aus dem Kreise der Gesellschaft Deutscher Chemiker, der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und dem Verein Österreichischer Chemiker erarbeitete und als Gruppe 1 von Band II erschienene deutsche Ausgabe der IUPAC-Regeln der Nomenklatur der anorganischen Chemie 1970 stellt eine souveräne Übertragung der englischen Fassung dar und enthält u. a. sehr weitgehende, noch unverbindliche Vorschläge zur internationalen Angleichung der anorganischen Nomenklatur nicht nur durch Ersatz einzelner Buchstaben, wie von  $\ddot{a}$  durch  $e$ , sondern auch von deutschen Namen von Elementen durch lateinische bzw. griechische, mit den Elementensymbolen übereinstimmende Namen, besonders für die Nichtmetalle H, C, N und O. Zur Erreichung einer einheitlichen Nomenklatur und vor allem im Hinblick auf die vorgenannten Vorschläge und die im Vorwort von *W. Klemm* enthaltene Aufforderung zur Mitarbeit aus dem Benützerkreis ist der vorliegenden deutschen Fassung eine besonders starke Beachtung zu wünschen.

*W. Oeschger*

### Electron Spin Double Resonance Spectroscopy

By *L. Kevan* and *L. D. Kispert*. VI + 427 pages. John Wiley & Sons Ltd., Chichester 1976. Price: Bound £ 18.00.

Obwohl ENDOR bereits 1956 und ELDOR 1962 erstmals beobachtet worden waren, sind diese beiden spektroskopischen Methoden den meisten Chemikern zwar dem Namen nach bekanntgeworden, ein klares Verständnis der Grundprinzipien und der Anwendungsmöglichkeiten aber blieb wenigen Spezialisten vorbehalten. Auch im Universitätsunterricht wurden diese Abkömmlinge der magnetischen Resonanz-Methoden meist nur am Rande erwähnt oder vollständig übergangen.

Das vorliegende Buch ist dazu geeignet, diesem Zustande abzuhelfen, indem es dem Nicht-Spezialisten einen vergleichsweise leichten Zugang zu diesen Gebieten eröffnet. Da für beide Methoden kommerzielle Geräte, die meist als Zubehör zu ESR-Spektrometern erhältlich sind, existieren, sollte somit einer weiteren Verbreitung von ENDOR und ELDOR nichts mehr im Wege stehen.

Das Buch behandelt alle Aspekte der Elektronen-Spin-Doppelresonanz-Spektroskopie sehr gründlich und umfassend, ohne einen mathematisch aufwendigen Stil zu benützen. Besonders interessant für den Nicht-Spezialisten dürften die Kapitel über Anwendungen der Doppel-Resonanz-Methoden sein, in denen die bisherige Literatur auf diesem Gebiet in sehr kompetenter Art und Weise zusammengefasst wird.

Das Buch kann als eine ausgezeichnete Grundlage empfohlen werden für den Spektroskopiker, der selbst auf dem Gebiet der magnetischen Doppel-Resonanz-Methoden aktive Forschung treiben möchte, aber auch als Einführung und Nachschlagewerk über die Möglichkeiten dieser Methoden für alle Chemiker, die sich mit dem Nachweis, mit Struktur-analytischen Problemen oder mit reaktionskinetischen Eigenschaften von paramagnetischen Teilchen befassen.

*A. von Zelewsky*

### Neue Zeitschriften

“Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics” (4 issues per annum). Edited by *Walter de Gruyter & Co.*, Berlin/New York. Editors: *J. U. Keller*, Berlin and *C. G. Stojanoff*, Aachen.

The journal has as its objective the publication and dissemination of original research in both the physical foundations and the engineering applications of Non-Equilibrium Thermodynamics. Subjects: Aerospace-, Chemical-, Mechanical-, Nuclear Engineering Fundamentals of Thermodynamics, Atmospheric and Oceanic-, Life-, Material-, Space Sciences, other fields of Engineering Sciences and Technology.

# Introduction to Elementary Molecular Orbital Theory and to Semiempirical Methods

33 figures. V, 109 pages. 1976  
DM 14,80; ca. US \$ 6.60  
ISBN 3-540-07865-7

The aim of these notes is to provide a summary and concise introduction to elementary molecular orbital theory, with an emphasis on semiempirical methods. Within the last decade the development and refinement of *ab initio* computations has tended to overshadow the usefulness of semiempirical methods. However, both approaches have their justification. *Ab initio* methods are designed for accurate predictions, at the expense of greater computational labor. The aim of semiempirical methods mainly lies in a semiquantitative classification of electronic properties and in the search for regularities within given classes of larger molecules. Application to optical activity, concerted reactions and to polymers are included.  
(34 References).

## Contents:

The hierarchy of approximations. – Simple Hückel theory of  $\pi$  electrons. – Many-electron theory of  $\pi$  electrons. – Self-consistent-field (SCF) methods. – Allvalence MO procedures. – Special topics. – References. – Subject index.



Springer-Verlag  
Berlin  
Heidelberg  
New York

Volume 2: E. Clementi

## Determination of Liquid Water Structure

Coordination Numbers for Ions and Solvation for  
Biological Molecules

32 figures, 18 tables. VI, 107 pages. 1976  
DM 18,-; US \$ 7.40  
ISBN 3-540-07870-3

Prices are subject to change without notice

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 256377, Telex 62027

Leserdienst 16



**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 17



## Spezial- schläuche

aus

Gummi und Kunststoffen  
für hohe Drücke  
aggressive Medien  
Öle und Fette usw.

Verlangen Sie Prospekte

**L. Wachendorf & Co. AG, 4002 Basel**

**Auf dem Wolf 10, Telefon (061) 42 90 90, intern 17/27**

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Neues Atomabsorptions-Spektrophotometer mit vollautomatischer Gaskontrolleinheit und silikatbeschichteter Spiegeloptik

Varian stellte kürzlich eine neue Modellreihe Atomabsorptions-Spektrometer vor. Die neue Modellreihe 175 ist lieferbar von der Standardversion bis zu einer Ausstattungsvariante mit programmierter vollautomatischer Gaskontrolleinheit und Untergrundkompensation. Alle Modelltypen haben eine neuartige silikatbeschichtete Spiegeloptik.

Bedienungskomfort, Zuverlässigkeit und die vom Praktiker geforderte Sicherheit bietet die neue vollautomatische Gaskontrolleinheit.

Das Zünden der Flamme, Umschalten auf Lachgas/Azetylen und Löschen der Flamme ist vorprogrammiert. Elektrische Sensoren kontrollieren während des Betriebes simultan die verschiedenen Parameter. Digitale Strömungsanzeige bietet eine ausgezeichnete reproduzierbare Einstellung der Flammzusammensetzung.

Ein weiterhin entscheidendes Merkmal der neuen Modellreihe 175 ist die neu von Varian entwickelte silikatbeschichtete Spiegeloptik. Sie gewährleistet eine Konstanz des Brennpunktes über den gesamten Wellenlängenbereich. Die Quarzbeschichtung der optischen Elemente gewährt eine gleichbleibende Leistung und hohe Lebensdauer. Die im Gerät integrierte simultane Untergrundkompensation kompensiert zuverlässig bis zu einem unspezifischen Extinktionswert 1. Der hierfür nutzbare Wellenlängenbereich liegt zwischen 193 und 358 nm. Auch schnelle Signale, vorkommend bei Graphitrohrküvetten und Hydridsystemen, werden kompensiert.

#### Digitalanzeige

Auf der vierstelligen Digitalanzeige können die Analysenergebnisse als direkte Konzentrationswerte oder als Extinktions- bzw. Transmissionswerte abgelesen werden. Maximal registrierbarer Zahlenwert 9999.

Standardmässig ist die Modellreihe 175 mit einem Vierfach-Lampendrehrevolver ausgerüstet. Neben einem schnellen und bequemen Wechsel der Hohlkathodenlampen ist gleichzeitig eine optimale Justierbarkeit der Lampen gesichert. Automatischer Nullabgleich und weiterer Bedienungskomfort erleichtert das Arbeiten in der Praxis.

#### Vier Modelle

Die Modellreihe AA-175 ist in folgenden Versionen lieferbar:  
Standardversion AA-175; Version mit voll-

automatischer Gaskontrolleinheit AA-175A; Modell mit simultanem Untergrundkompensator AA-175B; das Modell AA-175AB beinhaltet die automatische Gaskontrolleinheit und Untergrundkompensation.

Die Graphitrohr-Küvette CRA-90, von Varian, erhöht in Verbindung mit dem neuen AAS-Gerät AA-175 die analytische Leistungsfähigkeit.

Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen verbessern sich um Faktor 10 bis 1000. Praxisbezogene Auswahl von Temperatur/Zeit-Einstellungen erleichtert den Umgang mit der Graphitrohr-Küvette.

Anwendung finden beide Systeme bei der Spurenbestimmung in folgenden Bereichen:

Metallurgie, Geologie, Wasseranalytik, Lebensmittelanalytik, Biochemie, klinische Chemie.

Besonderes Interesse wird das System AA-175/CRA-90 auch in der Öl-, Pharma-, Zellstoff- und Papierindustrie finden.

Das neue Atomabsorptions-Spektrometer AA-175, mit vollautomatischer Gaskontrolleinheit und silikatbeschichteter Spiegeloptik, von Varian.

Weitere Informationen: **Leserdienst 19**

### «Binos» – Neues Infrarot-Gasanalytorensystem

Zum selektiven Messen infrarotaktiver Gase und Dämpfe, wie CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, Frigene, Lösungsmitteldämpfe, hat Leybold-Heraeus ein neues Infrarot-Gasanalytorensystem «Binos» entwickelt. Eine neue Technologie ermöglicht es, auch einen stabilen H<sub>2</sub>O-Detektor zu liefern. Binos ist ein Labor- und Betriebsmessgerät für die Emissionskontrolle, für die Überwachung toxischer und brennbarer Gase in der Luft, für das Regeln künstlicher Atmosphären und für alle anderen Fälle, in denen die genaue Kenntnis von Gaskonzentrationen wichtig ist.

Der kleinste Messbereichswert liegt, je nach Komponente, normalerweise zwischen 50 und 500 ppm, der grösste bei 100 Volumen-%.

Bemerkenswert ist, dass die Modulation der Infrarotstrahlung mit über 200 Hz die Basis für eine leistungsfähige Elektronik schafft. Deshalb kann etwa 3600 mal pro Minute eine automatische Empfindlichkeitsprüfung und -korrektur durchgeführt werden. So erklärt sich die ausserordentlich grosse Messwertstabilität.

Binos ist ein Baukastensystem, das vom Anwender in kürzester Zeit – auch nachträglich mit Zusatzbausteinen der jeweiligen Messaufgabe angepasst werden kann. Der 19/2"-Einschub, mit einer Höhe von nur ca. 130 mm (3 HE) und einem Gewicht von ca. 6,5 kg, kann bis zu 2 Analysatoren aufnehmen.

Beide Analysatoren können gleichzeitig und unabhängig voneinander messen. Wichtige Gaskombinationen sind z. B. CO/CO<sub>2</sub>, CO/HC, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O oder CO/SO<sub>2</sub>. Das System ist mit Analog-, Digital- oder Lichtstreckenanzeige und standardisierten Messwertausgängen lieferbar. Ausführliches Informationsmaterial durch:

**Leserdienst 20**

### Camag Nanomat

Der Camag Nanomat dient zum punktförmigen Auftragen quantitativer und qualitativer Proben in der Dünnschicht-Chromatographie und insbesondere in der Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie (HPDC). Das Gerät ist sowohl für lineare DC-Platten als auch für Zirkularchromatogramme (Camag U-Kammer) geeignet.



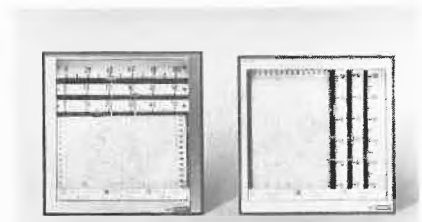
Der Camag Nanomat benutzt ein neuartiges, zum Patent angemeldetes Prinzip: Zum Probentransfer dient eine Kapillarpipette, z. B. Glaskapillare bei normalen DC-Schichten, Auftragekapillare mit Pt-Ir-Spitze bzw. Festvolumen-Nanodosierer bei HPDC-Platten. Die Kapillarpipette wird ausserhalb des Gerätes gefüllt und einfach in die Öffnung eines Magnetkopfes gesteckt. Sie wird darin frei schwebend über der Schicht gehalten. Auf Betätigen einer Auslösetaste senkt sich die Kapillare auf die DC-Platte ab und entleert sich. Sie kehrt sodann automatisch in die Ausgangslage zurück und wird entnommen. Absenkgeschwindigkeit und Verweildauer auf der Schicht sind regelbar. Bei richtiger Einstellung ist eine Verletzung der Schicht ausgeschlossen. Rasten im Abstand von 5 mm

bei Linearauftragung und  $15^\circ$  bei Zirkularauftragung erleichtern die Bedienung. Die Präzision der Auftragung ist so gut, dass man z.B. bei einem 100-Nanoliter-Festvolumendosierer, der einen Auftragsfleck von ca. 1 mm  $\varnothing$  erzeugt, bei mehrmaligem Auftragen (Spülflüssigkeit) stets wieder das Zentrum des Flecks trifft.

**Leserdienst 21**

### Neuer Kompensations-Linienschreiber für Einbau Metracord® LN 100

Metrawatt führt seit kurzem unter der Bezeichnung Metracord LN 100 einen Kompensations-Linienschreiber für Schalttafel-einbau in ihrem Programm. Er zeichnet sich durch eine Reihe von Neuheiten aus: Neu ist der kompakte Linearmotor zur Messwertanzeige mit kontaktlosem, induktivem und daher völlig verschleissfreien Kompensationsabgriff. Seine Abmessungen sind sehr gering, so dass jetzt Kompensations-Linienschreiber mit Linearmotor im Gehäuse  $144 \times 144$  mm mit bis zu drei Messwerken bei gleichzeitig grosser Schreibbreite von 100 mm und geringer Einbautiefe von 280 mm zur Verfügung stehen. Neu ist auch das Papierantriebswerk mit Schrittmotor und quartzesteuerter Elektronik. Neun Vorschubgeschwindigkeiten sind einstellbar; zwei davon können, entsprechend den betrieblichen Gegebenheiten, extern gewählt werden. Auch die Steuerung des Schrittmotors über einen externen Impulsgeber ist möglich.



Kompensations-Linienschreiber Metracord LN 3  $\times$  100 h mit 3 Messwerken und Querskala, daneben Metracord LN 3  $\times$  100 V mit 3 Messwerken und Hochskala

Der Metracord LN100 kann mit 1, 2 oder 3 Messwerken, die über die gesamte Schreibbreite von 100 mm übereinanderschreiben, geliefert werden. Ausserdem kann zwischen Querskala und Hochskala gewählt werden. Durch eine neuartige leicht austauschbare Fasermine ist eine Langzeitregistrierung sichergestellt.

Eine optimale Messbereichsanpassung ist durch steckbare Messbereichskarten gewährleistet. Messbereiche sind möglich im Bereich 0,1 mA ... 100 mA Gleichstrom bzw. 1 V ... 42 V Gleichspannung.

Für jeden Kanal sind getrennt einstellbar: Nullpunkt von  $-25$  bis  $+100\%$ ; Messbereichsendwert um  $\pm 10\%$  der Skalen-

länge, Einstellzeit von 0,2 bis 2,5 s und die Kalibrierung von Nullpunktunterdrückung und Messbereichsendwert.

**Leserdienst 22**

### Matronics Temperaturmessgeräte

Die Firma Matronics hat eine Reihe sehr preisgünstiger Temperaturmessgeräte auf den deutschen Markt gebracht. Ausser Analog-Geräte, die sämtlich mit Recorderanschluss ausgestattet sind, gibt es auch ein Digital-Gerät.

Eine grosse Auswahl an verschiedenen Messfühlern und Thermopaare gestattet den grösstmöglichen Temperaturmess- und -anwendungsbereich.

Preise liegen zwischen DM 400,- und DM 850,-.

**Leserdienst 23**

### Die elektronische Mikrowaage ME 30 mit Digitalanzeige auf 1 $\mu$ g

Dass auch eine Mikrowaage einfach in der Bedienung sein kann, zeigt eindrücklich die Mettler Neuentwicklung ME 30. (1020 mg Höchstlast, 30 mg elektr. Wägebereich, 1  $\mu$ g ablesbar.) Sofort auffallend ist die kompakte Bauart und die im Blickfeld des Benutzers liegende 7-Segment-Anzeige, welche die letzte Stelle des Resultates sogar gerundet wiedergibt (5/4-Rundung).



Die Waage arbeitet nach dem Substitutionsprinzip und zeichnet sich durch eine konstante Empfindlichkeit und Linearität über den gesamten Wägebereich aus. Innerhalb des elektrischen Messbereichs kann durch Druck auf einen Knopf automatisch austariert werden; zudem sind Tarierschaltgewichte bis 0,99 g und ein Kalibriergewicht von 30 mg eingebaut.

Ebenfalls auf Knopfdruck lässt sich die Schalenbremse betätigen, so dass keine Zeit unnütz «verpendelt» wird. Zum schnellen Wägen trägt noch eine neuartige Übersichtsanzeige bei: Leuchtpunkte signalisieren dem Benutzer, wann er beim Abheben der Tarierschaltgewichte in den elektrischen Messbereich vorgestossen ist und er seine Substanz ins austarierte Gefäss legen kann. Zugleich informiert ihn die An-

zeige darüber, wieviel elektrischer Bereich er für seine Einwaage noch zur Verfügung hat.

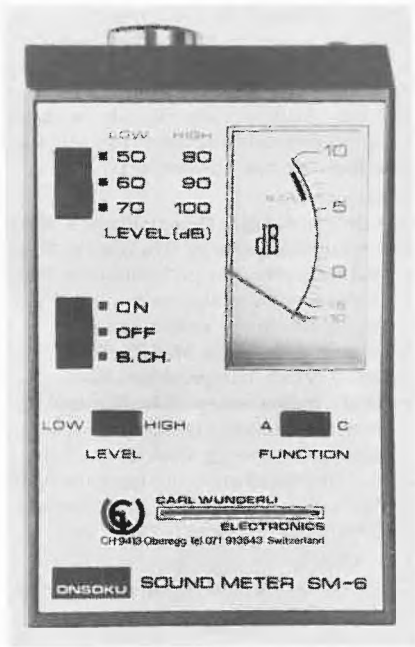
Bei Bedarf wird er den Einbau des als Option verfügbaren Digitalausgangs verlangen und dieses Resultat von einem Datennehmer automatisch erfassen lassen, beispielsweise in Kombination mit einem Analysengerät.

**Leserdienst 24**

### Preisgünstiger Schallpegelmesser schliesst Marktlücke

Schallpegelmesser, Geräuschpegelmesser, dB Messer und wie man sie sonst noch nennt, braucht heutzutage beinahe jeder Industriezweig. Demzufolge findet man sie auch schon «wie Sand am Meer». Auf dem Markt besteht ein breites Angebot dieser Messgeräte. Vor allem sind es technische Spitzengeräte der entsprechend gehobeneren Preisklasse. Für viele Gelegenheits-Benutzer war die Anschaffung solch eines Gerätes deshalb immer recht problematisch. Deshalb schliesst der SM-6 eine bisher offene Marktlücke. Durch den niedrigen Preis und die einfache Handhabung wird sich manch einer, der bisher gewartet hat, nun doch zur Anschaffung des Schallpegelmessers SM-6 entschliessen können.

Der Schallpegelmesser SM-6 ist ein ideales Gerät zur Lärm-Messung. Er lässt sich jederzeit bei sich tragen und ist auf Ihre Probleme abgestimmt. Sie können damit Stichproben an lärmintensiven oder verdächtigen Orten durchführen. Die kleinen Abmessungen sowie die einfache Handhabung erlauben es, Messungen schnell und unauffällig durchzuführen. Trotz seiner geringen Baugrösse ist der SM-6 in Leistung und Ergebnis ein ausgewachsener Schallpegelmesser und bietet vieles, was teure und grössere Geräte können.



Occasionen aus rostfreiem Stahl

Rührwerke 160–2000 Liter – Dest.-Blasen 50–600 Liter – Linsenfilter  $\phi$  200–600 mm – Pendelzentrifugen  $\phi$  600–1200 mm – Dispersionsknetmaschine 165 Liter/40 PS – Wärmeaustauscher, Kühler, Standen usw.

## THOMMEN & CO.

4303 Kaiseraugst, Telefon 061 83 29 83

Leserdienst 26

## Tragbares pH-Messgerät

Für Service und Labor

0–14 pH /  $\pm 1400$  mV

mit aufladbaren Akkus und Schreiber Ausgang  
10 mV / pH respektive 1 mV / mV

Rikenta AG, Motorenstrasse 21  
8005 Zürich, Telefon 01 44 29 90



Leserdienst 27

## Kühl-Zellen Tiefkühl-Zellen Klima-Zellen

in allen Grössen



Anschlussfertig  
Ohne störende Umtriebe in  
wenigen Stunden aufgestellt  
Jederzeit wieder zerlegbar  
Problemlos zu vergrössern  
Ein Schweizer Produkt,  
entwickelt und fabriziert von

## ROSENMUND AG

4410 Liestal, Gestadeckplatz 6  
Telefon 061-91 91 55

Leserdienst 28

## Was könnten Sie in der letzten «CHIMIA/Chemie-Report» verpasst haben?

### Forschung, Wissenschaft

*B. Marincek:* Herstellungsmöglichkeiten metallischer Werkstoffe (besonders der Stähle) mit sehr engen Eigenschaften-Toleranzen – Possibilities for the Production of metallic Materials (especially Steels) with narrow Property-Limits

### Kurze Mitteilungen

*S. Jolidon und H.-J. Hansen:* Thermische und säurekatalysierte Umlagerung von N-Allyl-anilin und Derivaten – Thermal and Acid Catalyzed Rearrangement of N-Allyl-aniline and Derivatives

*W. Sucrow und U. Sandmann:* Synthesis of Indazoloquinones

*H. F. Osswald, R. E. Dohner, T. Meier, P. C. Meier and W. Simon:* Flow-Through System of High Stability for the Measurement of Ion Activities in Clinical Chemistry

### Vortragsreferate

Schweizerische Chemische Gesellschaft  
Herbstversammlung vom 8./9. Oktober 1976

### Praxis, Technik

*L. M. Scheck:* Statistische Qualitätskontrolle von Agrar-Spritzpulvern

*W. R. Johns and L. M. Rose:* Present Applications and Future Trends in Computer Flowsheeting: The Case for Program Interchange and Standardisation  
35. Promotionsfeier an der ETH Zürich

### Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Chronik  
Veranstaltungen  
Buchbesprechungen

### Industrie, Wirtschaft, Berichte, Information

Laboratoriums- und Apparatechnik  
Berichte, Informationen  
Chemie-Wirtschaft

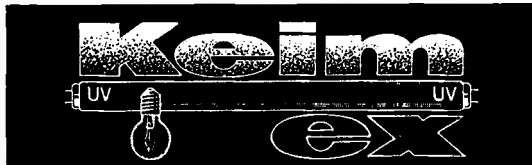
Es gibt viele Möglichkeiten, sich Informationen zu beschaffen. Die einfachste ist ein Abonnement der Zeitschrift «CHIMIA/Chemie-Report». Dann sind Sie immer auf dem laufenden. Rufen Sie uns an, Telefon (01) 39 73 30, oder senden Sie uns den Coupon ein.

Fotokopieren oder abtrennen

Auch ich / wir wünsche(n) in Zukunft «CHIMIA/Chemie-Report» regelmässig zu erhalten. Notieren Sie ein Jahresabonnement zu Fr. 74.– (Schweiz), sFr. 84.– (Ausland) inklusive Porto.

**Dazu erhalte ich das erschienene Heft 2/77 kostenlos.**

**BAG Brunner Verlag AG, Postfach  
CH-8036 Zürich**



**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 29

## FLUX Fass- u. Behälter- Pumpen

in verschiedenen Grössen und  
Ausführungen, explos.-gesch.,  
SEV-geprüft

## TURBO Mischer

mobile und stationäre Schnell-  
mischer für alle Zwecke

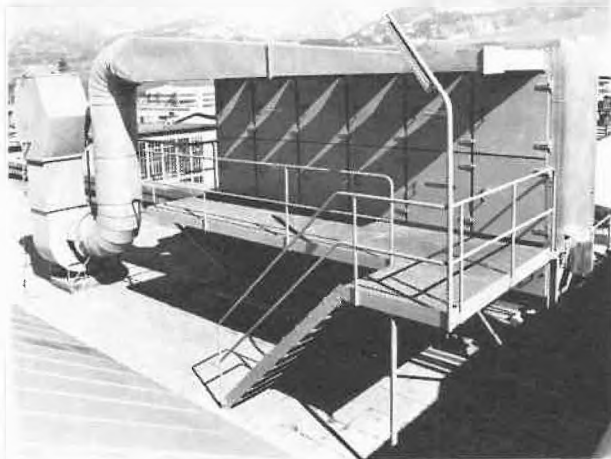
Verlangen Sie Prospekte und  
technische Beratung durch die  
Generalvertretung:

**C. Ehrensperger AG, 8032 Zürich**  
Forchstrasse 103 Tel. (01) 53 44 84  
Fabriklager Servicewerkstätten



Leserdienst 30

# JONGERIUS-ABSAUG- UND ENTSTAUBUNGSANLAGEN



massgeschneidert nach Ihrem Bedarf. Als Zentral-  
aspiration oder als Einzelgerät zum Auf- oder Anbau  
direkt bei der Staubquelle.

### Spezialausführungen:

Druckstossfeste Anlagen oder Druckentlastung als  
Explosionsschutz.

Schnell zerlegbar zum Reinigen.

Anlagen mit automatischer Reinigungsvorrichtung  
(cleaning in place).

Wir bauen Anlagen von der kleinsten Einheit bis  
100 000 m<sup>3</sup>/h und mehr.

Zur Lösung Ihres speziellen Staubproblems stehen  
Versuchsgeräte zu Ihrer Verfügung.

### Einige Anwendungen:

Chemie, Nahrungsmittel-, Gummi-, Kunststoff-, Farb-  
stoff-, Pharmazeutik-, Zement-, Gestein-, Keramik-,  
Giesserei-, Tabak-, Holzindustrie usw.

Fordern Sie unseren technischen Katalog an. Spre-  
chen Sie mit uns über Ihre Probleme.



## Jongerius Maschinen AG CH-3186 Düringen

Duensstrasse, Telefon 037 43 26 26  
Telex 36 358 jongr ch

Leserdienst 31



## Ob kalt oder heiss, ob mobil oder stationär, K. E. W. hat den Hochdruckreiniger für jeden Bedarf

K. E. W.-Geräte bieten Gewähr für hohe Leistungen, optimale  
Technik und eine extrem lange Lebensdauer.

## «Profis» wählen deshalb K. E. W.

Verlangen Sie die aufschlussreichen Dokumentationen samt  
Referenzliste oder eine unverbindliche praktische Vorführung.

K. E. W.-Generalvertretung Schweiz-Österreich:

**F. T. SONDEREGGER AG 9322 EGNACH TG 071 66 15 46**

Chimia A 30

Leserdienst 32

**Technische Daten**

Messbereich 40 bis 110 dB, Bewertungskurven A und C nach IEC, Kondensatormikrofon, Temp.-Bereich 0 bis 50°C, Standart 9-Volt-Batterie für 100 Std. Dauerbetrieb, eingebaute Batteriekontrolle, 600 Ohm Ausgang für Schreiber oder Oszillograph, Genauigkeit  $\pm 2$  dB, Abmessungen 106 × 66 × 36 mm, Gewicht 150 g, mit Messkoffer MK-6 lieferbar.

Der Schallpegelmessgerät SM-6 ist ein ideales Messgerät für: Industrie, Flughafenverwaltungen, Betriebs- und Unterhaltspersonal, Architekten und Bauingenieure, Gemeindeverwaltungen, Polizei, Garagen, Spitäler und Sanatorien, Motorfahrzeugkontrollen, Gebäudeverwaltungen, Verkehrsbetriebe, Umweltschutzleute, Hi-Fi-Stereo-Anlagen, Innendekorateure, Maschinenbauer, Lautsprecheranlagen, Schulen, Baufachleute, Labors, Versuchs- und Forschungsanstalten, Lüftungsfachleute, Musikschulen und Theater. **Leserdienst 25**

### Minicomputer für den Einsatz am technisch-wissenschaftlichen Arbeitsplatz

Mit dem System P 6060 setzt Olivetti eine Tradition und Philosophie fort, die bereits im Jahre 1965, beim ersten frei programmierbaren Tischrechner der Welt – der Olivetti Programma 101 – zu erkennen war: Sie bringt die Leistung eines Computers direkt an den technisch-wissenschaftlichen Arbeitsplatz.

Die P 6060 ist das Produkt der langjährigen Erfahrungen Olivettis auf dem Gebiet der technisch-wissenschaftlichen Datenverarbeitung und die logische Ergänzung der Serie neuer Olivetti-Systeme für das Rechnungswesen.



Als Computer für den technisch-wissenschaftlichen Bereich spricht die P 6060 einen Marktsektor an, der besonders komplexe und verschiedenartige Anforderungen stellt. Ihre bezüglich Leistungsfähigkeit, Modularität und einfacher Programmierbarkeit zukunftsorientierte Konzeption dürfte sie nicht nur zu einem wichtigen Hilfsmittel für Forscher, Ingenieure und Wissenschaftler werden lassen, sondern auch jenen Anwendern, die bisher keinen Zugang zur Datenverarbeitung hatten, die Möglichkeit eröffnen, ihre Probleme mit Hilfe eines Computers selbst zu lösen.

Ausgehend von der Basiseinheit lässt sich der Minicomputer P 6060 durch Hinzufügen interner Hardware-Moduls und Anschliessen verschiedenster Peripheriegeräte zu einem EDV-System ausbauen, das höchsten Ansprüchen gerecht wird.

Die Komponenten der Basiseinheit sind:

- Zentraleinheit mit einem Hauptspeicher, dessen Kapazität 40 K-Bytes beträgt, wovon 32 K für die Betriebs- und 8 K für die Anwender-Software bestimmt sind;
- alphanumerische Tastatur mit Buffer, 26 Tasten für den direkten Abruf von BASIC-Programmbefehlen, Editing (Druckaufbereitung), Zehner-Tastatur, 16 frei definierbare Funktionstasten sowie Tasten für die Bedienung und Steuerung des Systems;
- Konsole für die Anzeige des Arbeitszustandes;
- alphanumerisches Zeilendisplay mit einem Buffer von 80 Zeichen und einer Anzeigekapazität von 32 Zeichen – zur Wiedergabe von Tastatureingaben, Systemmeldungen, Programmbefehlen und Texten;
- Station für Disketten mit einer Kapazität von 250 K-Bytes und einer mittleren Zugriffzeit von 350 ms – zur Speicherung von Betriebs-Software, Benutzerprogrammen, Daten und Texten.

Die Basiseinheit der P 6060 lässt sich zu Konfigurationen ausbauen, die den spezifischen Anforderungen des einzelnen Anwenders angepasst sind.

- Erweiterung des Hauptspeichers bis auf 80 K-Bytes.
  - Alphanumerischer Thermo-Drucker mit einer Druckbreite von 80 Positionen und einer Geschwindigkeit von 80 Zeichen/Sekunde – zum Listen von Programmen und Dokumentieren der Systemmeldungen und Ergebnisse sowie zur graphischen Darstellung von Diagrammen und Bildern im Punktraster (Ploten).
  - Vergrößerung der externen Speicherkapazität auf maximal 500 K-Bytes durch eine weitere Disketten-Station mit einer Kapazität von 250 K-Bytes.
  - IPSO-Steuerelektronik für den Anschluss peripherer Geräte, wie Schnelldrucker, Lochstreifenleser und -stanzer, Magnetbandkassetteneinheit (ECMA), Adapter für Messinstrumente, Lochkartenleser, Magnetbandstation.
  - Erweiterung der externen Kapazität durch Anschluss eines Wechselplattenspeichers mit einer Gesamtkapazität von 9,8 Mio Bytes und einer mittleren Zugriffzeit von 50,5 ms.
  - Anschlusselektronik CCITT V24 (EIA RS 232 C) für die Verbindung zu Datenübermittlungsleitungen und zu peripheren Einheiten mit seriellem Anschluss.
- Die Betriebs-Software zum System P 6060 ist modular aufgebaut und auf der Systemdiskette abgespeichert. Dies ermöglicht das dynamische Laden der Betriebs-Software in den hierfür vorgesehenen Zentralspeicher.

Logische Erweiterungen der System-Software, wie z.B. komplexe Funktionen, alphanumerische Strings und Matrizen, erfordern deshalb keine Ergänzung der Hardware.

Die P 6060-Version mit der Programmiersprache BASIC umfasst alle Funktionen des von der ECMA (European Computer Manufacturers Association) festgelegten Standards. Darüber hinaus verfügt sie aber auch über Sprachelemente, die das einfache Handhaben des Systems unterstützen, z. B. ausgedehnte Verarbeitung von alphanumerischen Strings und Matrizen, gleichzeitige Steuerung mehrerer Dateien mit direktem und sequentiellm Zugriff, Kommunikation mit der angeschlossenen EDV-Peripherie.

Die Eigenschaften der Programmiersprache und der einfache Dialog mit der Maschine machen das System P 6060 für jenen Anwender besonders interessant, der auf Grund spezieller Problemstellungen und aus organisatorischen Überlegungen seine Verarbeitungsprogramme direkt vorbereiten, ausführen und immer auf den neuesten Stand bringen möchte.

Die Anwender-Software umfasst komplette Programmpakete zur standardmässigen Lösung von mathematischen und statistischen Problemen, wie z. B. Generierung von Funktionen, Lösung von Gleichungen, lineare Algebra, Interpolation, numerische Integration und Ableitung, Verteilung von Frequenzen, Regressionen, statische Tests, Analysen der Varianz usw. Weitere Programmpakete werden Standardlösungen aus den Bereichen Bauingenieurwesen, numerische Steuerung, Finanzmathematik, Vermessung, Strassenbau und Medizin beinhalten.

#### Zusammenfassung der Vorteile:

- Zukunftsorientiertes, offenes System durch die System-Software auf Diskette.
- Äusserst wirtschaftlich, dank integrierter Peripherie.
- Beispiellose interne und externe Modularität.
- Leistungsfähiges Betriebssystem und höhere Programmiersprache (BASIC).
- Software- und Dienstleistungsangebot.

**Leserdienst 33**

### V77 – die neuen Rechensysteme von Varian:

#### Minicomputer mit Maxileistung

Varian Data Machines stellt eine neue Rechnerfamilie mit der Bezeichnung V77 vor. Es handelt sich hierbei um Minicomputer mit der «Intelligenz von Grossrechnern», die mit Programmen arbeiten, welche sich bereits in zahlreichen Anwendungen bewährt haben, und zwar auch in Grossrechneranlagen.

Die neue Serie mit drei unterschiedlichen Computergrössen (V77-200, -400 und -600) ist hard- und software-kompatibel sowie im Ausbau und in der Leistung nach oben hin

*fast unbegrenzt.* Benutzer sind in der Lage, für individuelle Anforderungen stets den kleinsten geeigneten Rechner auszuwählen und das System später dann bei wachsenden Kapazitäten den neuen Umständen anzupassen.

Alle Systeme bieten einen Hauptspeicher, der von mehreren Zentraleinheiten benutzt werden kann, mit schnellem, direktem Zugriff. Alle Modelle, auch das V77-200 als kleinstes, können als eigenständiges System, aber auch im Verbund mit anderen Computern der neuen Serie arbeiten. Die Rechner sind mikroprogrammierbar.

Die V77-Rechnerfamilie lässt sich sowohl im kommerziellen, technisch-wissenschaftlichen als auch industriellen Bereich einsetzen. Besondere Vorteile bietet die neue Serie zum Beispiel für Datenkommunikationssysteme, Verbundnetze der Datenfernübertragung und für zentrale und dezentrale Datenbankanwendungen.

**Leserdienst 34**

### 2200 VP – ein neuer Computer in der Serie Wang 2200

Die bekannte und erprobte Systemfamilie Wang 2200 ist durch eine neue Zentraleinheit, Wang 2200 VP, erweitert worden. Die Firma Wang, die seit Jahren mit ihren Tischrechnern, Dialog-Computern und Schreibsystemen in Deutschland bekannt und gut eingeführt ist, bringt mit dem System Wang 2200 VP eine Erweiterung ihrer Produktpalette nach oben auf den Markt. Das neue System hat mit einem freien Arbeitsspeicher, der bis 64K (dieses entspricht dem tatsächlich für Benutzerprogramme verfügbaren Raum) aufgerüstet werden kann, eine noch grössere Kapazität als das bisher angebotene System 2200 T. Aufgrund neuester Technologie laufen Berechnungen und Programmierungsaufgaben wesentlich schneller ab. So werden die Programmurchsatzzeiten um das 10- bis 40fache gesenkt. Diese erheblichen Leistungssteigerungen beruhen nicht zuletzt auch auf dem grösseren Befehlsvorrat der Basic-Sprache, dem sogenannten Basic-2, das ausserdem wesentlich zur Beschleunigung und Vereinfachung beim Schreiben

und Dokumentieren von Programmen beiträgt. Das neue System Wang 2200 VP ist voll kompatibel zu allen bisherigen Zentraleinheiten und Programmen der Serien 2200. Fast alle Peripheriegeräte wie Lochstreifenleser, Stapelkartenleser, Floppyspeicher, Magnetplattenspeicher, Drucker und Plotter, die für die vorhandenen Systeme 2200 C, S oder T eingesetzt wurden, sind auch kompatibel zum System 2200 VP. Durch den vergrösserten Befehlsvorrat und die höhere Verarbeitungsgeschwindigkeit lässt sich die neue Zentraleinheit, die sich äusserlich kaum von den bisherigen Modellen der Serie 2200 unterscheidet, in verstärkter Masse da einsetzen, wo grosse Datenmengen verarbeitet werden müssen und wo arbeitsintensive Berechnungen anfallen. Durch die Interrupt-Struktur sind ausserdem neue Möglichkeiten für die Prozesssteuerung gegeben. Kapazität, Geschwindigkeit, Sprachvorrat und Leistung machen das neue System Wang 2200 VP zu einem Gerät, das sich gleichermassen für die Lösung datenintensiver kommerzieller wie anspruchsvoller technisch-wissenschaftlicher Probleme eignet.

**Leserdienst 35**

### Freiprogrammierbare Steuerungen in Verbindung mit $\mu$ -Computern

Ein  $\mu$ -Computer verleiht dem neuen Programmiergerät für die freiprogrammierbaren Steuerungen «Modicon» gewisse «Intelligenz». Die beiden Modelle P140 (portable) und P145 (Tischgerät) erlauben eine schnellere und übersichtlichere Programmierung, die auch «on Line» geschieht. Bis zu 8 Programmierlinien können in beliebiger Reihenfolge sichtbar gemacht werden. Eine neue Art der Tastenbeschriftung über den Bildschirm erlaubt es, mit nur wenig Tasten auszukommen. Gleichzeitig wird der Anwender vom Gerät im Dialog befragt und mit Text auf eventuelle Fehler aufmerksam gemacht.



Der  $\mu$ -Computer erlaubt es, auch eine Multikontaktlinie zu programmieren. Netzwerke mit beliebiger Verknüpfung in einem Raster von  $7 \times 10$  Kontakten, wobei das Netzwerk auch Zeit- und Zählfunktionen sowie alle arithmetischen Operationen enthalten darf.

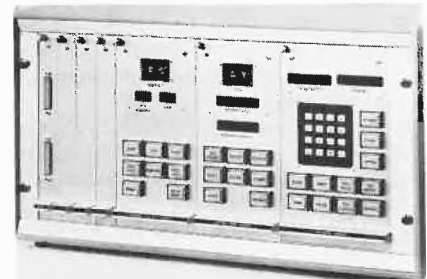
Zur Darstellung gelangen auch Ein- und Ausgangszustände sowie numerische Funktionen in Echtzeit. Speicherstellen können

dezimal, hexadezimal oder binär zur Anzeige gebracht werden. Beim P145 (Tischversion) kann direkt ein TTY angeschlossen werden und das auf dem Bildschirm gezeichnete Schema wird ausgedruckt.

**Leserdienst 36**

### Rechnergesteuertes Prozess-Regler-System, auch anwendbar für Techniker ohne Computererfahrung

Ein Regelsystem, das mit Hilfe eines Mikroprozessors auch ohne besondere Kenntnisse in der Computer-Technik für praktisch alle Aufgaben der Prozesssteuerung eingesetzt werden kann, ist von der Firma *Negretti & Zambra Ltd.*, Aylesbury, Bucks, England, herausgebracht worden. Das System mit der Bezeichnung MPC-80-Microprocessor Controller (Mikroprozessor-Regler) ist nach dem Modulprinzip aufgebaut; es gestattet die Datenaufzeichnung, Stufensteuerung sowie kontinuierlich arbeitende Regelkreise. Die Geräte können einzeln oder in Gruppen zur Steuerung und Regelung von Prozessen in fast jeder Grössenordnung in neuen oder vorhandenen Anlagen eingesetzt werden. Vorhandene Anlagen lassen sich somit nach und nach stufenweise mit Rechnern ausrüsten, wobei die Produktion nur geringfügig unterbrochen werden muss.



Das MPC 80 besteht aus einer Reihe von steckbaren Modulen mit gedruckter Schaltung. Jede Regelfunktion erfordert eine Steckkarte, der Mikroprozessor befindet sich auf einer separaten Steckkarte. Die Karten können nach den Erfordernissen kombiniert werden, sie werden in nur einem Einschub eines 19-Zoll-Gestells in Standardausführung eingesteckt; die Stromversorgung erfolgt aus einem separaten Modul, das sich im gleichen Gestell befindet. Ebenfalls ist ein Adapter eingebaut, der es erlaubt, eine Vielzahl von Rechner-Peripheriegeräten, darunter Plotter, Drucker und Sichtgeräte, an das System anzuschliessen.

#### Kontinuierliche Prozessregelung

In der Grundausrüstung kann das MPC 80 bis zu 16 Regelkreise steuern und bis zu 16 Verhältnisregelfunktionen ausführen. Der Bezugsspannungspegel für jeden Regelkreis kann intern erzeugt oder einer externen Spannungsquelle entnommen werden, er kann auch als Verhältnisspannung der



## Benötigen Sie schnelle und genaue Informationen?

Dann benützen Sie die Leserdienstkarten am Anfang und am Schluss des Heftes.

Leserdienst 37

**LADENBAU, LABOR-BAU, ARZTPRAXEN, INNENAUSBAU.**

**J. Killer AG**  
5300 Turgi  
Telefon 056/23 19 71

Projektierung  
Planung  
Ausführung

**killer**

Leserdienst 38

## Roth Pumpen

**Sparen Sie: Kaufen Sie das Bessere – direkt vom Fabrikanten!**

**ROTH-Fass- und -Behälterpumpen** fördern alle Medien von Aceton bis Zitronensäure!  
**650 + 350 Watt Universalmotoren**, 220 Volt, druckfest gekapselt! Druckluftmotor **0,65 PS!**

**Pumpwerke aus rostfreiem Stahl, Aluminium und Kunststoff** in Standardlängen von 700, 900, 1200 und 1500–3000 mm.

Die neuen **ROTH-Fass- und -Behälterpumpen** haben mehr als **60% weniger Verschleissteile** als vergleichbare Konkurrenzprodukte!

**ROTH-Pumpwerke** lassen sich mit den von uns während den letzten 10 Jahren gelieferten **LUTZ-Pumpenmotoren** kombinieren!

Tauschen Sie Ihre veraltete Fasspumpe gegen ein technisch modernes **Schweizer-Fabrikat hervorragender Qualität!**

**P. F. Roth + Co. AG, 8051 Zürich-12**  
Ingenieurbüro für Verfahrenstechnik  
Winterthurerstrasse 457, Tel. (01) 40 01 01



Leserdienst 39

# Gilbarco Absperr- und Drosselklappen garantieren eine hermetische Vollkreisabdichtung.



Die Gilbarco-Absperr- und Drosselklappen (Typ Norriseal) sind in einer grossen Auswahl von Gehäuseformen und Werkstoffen, sowohl mit elastischem Sitz als auch mit Metallsitz erhältlich. Mit der grossen Auswahl an manuellen und automatischen Stellorganen und Zubehörteilen gehören sie zu den vielseitigsten Klappen, die der Industrie heute zur Verfügung stehen: für flüssige, gasförmige oder granuliert Stoffe bis zu ND 12 bar. Die Schrägstellung der Klappe gewährleistet eine hermetische Vollkreisabdichtung. Auch im Sitz über 360° liegt sie lückenlos an.

Gilbarco AG  
Töpferstrasse 26  
8045 Zürich  
Telefon 01 35 45 25  
Telex 54 587  
Verkaufs- und Servicestellen in der ganzen Schweiz

### Coupon

Sie erhalten **NO** die ausführliche Dokumentation.

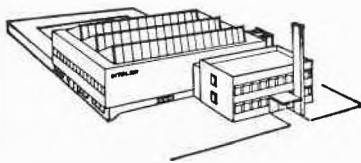
Name und Adresse

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

# Gilbarco

Leserdienst 40

Chimia A 31



# DITZLER

Aktiengesellschaft  
4143 Dornach b. Basel, Tel. 061 72 45 45  
Kunststoff-Apparatefabrik

Wir verarbeiten säure- und laugenbeständige  
thermoplastische Kunststoffe

## Kunststoff-Apparate Laboreinrichtungen Armaturen und Rohrleitungen Lüftungsanlagen

Planung Konstruktion Montage

Leserdienst 41

# DYNO<sup>®</sup>-MILL

Horizontale Rührwerkskugelmühle

zur kontinuierlichen

- Feinst-Nassmahlung
- Dispergierung
- Desintegration

### wirtschaftlicher als bisher!



476



SEIT 1933

### Willy A. Bachofen Maschinenfabrik

Utengasse 15/17, CH-4005 Basel/Schweiz  
Telefon (061) 33 55 55, Telex 62564

Vertretung für die Schweiz und Liechtenstein:

### H.T. Hauenstein AG

Finkelerweg 32, CH-4144 Arlesheim  
Telefon (061) 72 10 60

Leserdienst 42

**D**ies 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

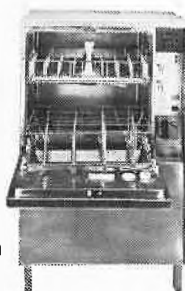
sind, die Qualität von Material und Verarbeitung stimmt, der Service rund um die Uhr funktioniert, die Garantie über

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.

## RAPP-<sup>®</sup> ELECTRONIC

Komplette Modellreihe für die optimale Reinigung und Trocknung aller Arten und Mengen von Waschgut in sämtlichen Spital- und Laborbereichen  
Verlangen Sie unsere Vorschläge.

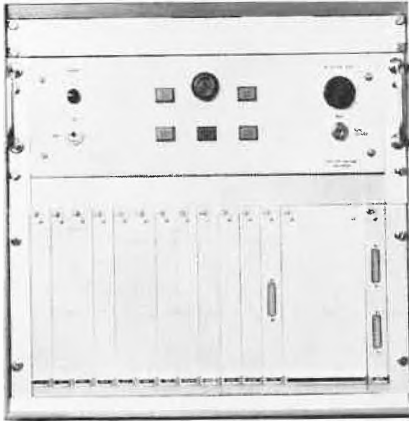


## MADAG LICHIS

MADAG Maschinen- und  
Apparatebau Dietikon AG  
8953 Dietikon 01/7406311

Chimia A 32

Leserdienst 43



internen zu den externen Signalen vom Rechner gegeben werden. Die Regelkreissteuerung kann proportional (P), proportional + integral (P+I) oder proportional + integral + differential (P+I+D) erfolgen.

#### Stufensteuerung

Das MPC 80 kann gleichzeitig bis zu 16 verschiedene Programme mit je 64 Schritten und bis zu 64 Unterprogramme mit ebenfalls je 64 Schritten kontrollieren. Die Unterprogramme lassen sich jedem Programmschritt anfügen. Programme können mit Hilfe einer einfach zu lernenden Programmiersprache gestartet oder geändert werden. Diese «Senztröl» genannte Sprache erlaubt es, die auf jeden Schritt fallenden Steuer- und Regelbefehle mit einfachen Worten festzulegen.

#### Datenaufzeichnung

Das MPC 80 kann die variablen Grössen eines Prozesses nacheinander abfragen und an Hand der erhaltenen digitalen oder analogen Signale Berechnungen ausführen. Die erfassten Informationen können automatisch auf einem Drucker ausgegeben und/oder auf analogen oder digitalen Anzeigern aufgezeichnet werden. Ausgänge für optische oder akustische Alarmsignale können ebenfalls vorgesehen werden.

#### Aufbau

Das MPC 80 wird mit den einzelnen, bereits für den jeweiligen Anwenderfall programmierten Regelkreis-Algorithmen geliefert. Wird es selbst für die Regelung von Prozessen mit drei oder mehr Regelkreisen eingesetzt, so ist es wirtschaftlicher als eine Instrumentierung mit Analogbausteinen. Die Anwendung mehrerer MPC-80-Prozessoren zur Steuerung komplexer Prozesse ist ebenfalls wirtschaftlicher als Regelsysteme mit einem einzigen Zentralrechner. Anlagen mit mehreren MPC-80-Prozessoren haben ausserdem den Vorteil, dass man nicht von einem Rechner abhängt, bei dessen Ausfall auch der gesamte Prozessablauf stoppt. Fällt in einer Multiprozessor-Anlage mit MPC-80-Geräten ein Prozessor aus, so wird lediglich ein Teil des Prozesses beeinflusst. **Leserdienst 37**

### Vakuum-Regler Mod. Keller

Das Arbeiten mit genau dosiertem Vakuum erlaubt ein ruhiges, sicheres und kontrolliertes Destillieren und verhilft zur grösseren Rückgewinnung der eingesetzten Lösungsmittel. Dies erhöht die Abwasserqualität und bewahrt Abläufe und Kanalisationen vor kostspieligen Schäden.

Der Vakuum-Regler Mod. Keller erlaubt auf einfachste Weise einen beliebigen, konstanten Unterdruck einzustellen. Er arbeitet ohne Quecksilber und ist so konstruiert, dass mit Schraubbewegung ein Millimeter genaues Vakuum rasch eingestellt werden kann. Schwankender Wasserdruck wird ausgeglichen, ohne dass sich das Vakuum verändert.

Dieser Manostat wird dort eingesetzt, wo Lösungsmittel im Halbvakuum abdestilliert werden müssen. Dies trägt besonders dem Umweltschutzgedanken Rechnung; werden doch durch Vollvakuum-Destillationen enorme Mengen von Lösungsmitteldämpfen in das Kanalisationssystem abgegeben, was zu Explosionen führen kann.

Besonders wichtig beim Destillieren am Rollverdampfer, wo täglich mehrere Liter Lösungsmittel abdestilliert werden.

*Nie* Vollvakuum mit dem Regler einstellen! – Für Vollvakuum Hahn schliessen!

#### Preise:

K 3045 Vakuum-Regler mit Olive Fr. 60.–  
K 3045.1 dito mit NS-Kern 14/23 Fr. 60.–  
K 3045.2 dito komplett mit rot eloxiertem Aluminiumblock und Vakuummanometer Fr. 160.– **Leserdienst 44**

### Wasser-Regulier-Tüllen Mod. Keller

Die neue Wasser-Regulier-Tülle Mod. Keller eignet sich vorzüglich zum Regulieren oder Dosieren der Wassermenge bei Thermostaten, Destillationskühlern oder zur Niveauregelung bei Wasserbädern. Gegenüber den herkömmlichen Metall-Tüllen bieten sie eine Menge wichtiger Vorteile:

- äusserst einfache Regulierbedienung von aussen,
- kein Verkalken und deshalb auch kein Verstopfen.
- einfachste Montage, direkt am Wasserhahn,
- keine Wartung, *kein Rosten* und *kein Fetten*,
- das lästige Selbstabstellen des Kühlwassers fällt weg, da bei voller Hahnöffnung gearbeitet werden kann und somit der gewählte Wasserdurchlauf und Wasserdruck konstant bleibt,
- kein Abspringen von Wasserschläuchen wegen Überdruck.

Grösster Vorteil bleibt jedoch: Das Sparen von Wasser (und von Geld).

#### Sicherheit:

Aus Sicherheitsgründen wurde die Tülle so konzipiert, dass damit das Wasser nicht abgestellt, sondern nur reguliert werden

kann. Zum Abstellen muss immer der Wasserhahn geschlossen werden.

#### Preis:

Fr. 13.– per Stück

**Leserdienst 45**

### Aktiver Umweltschutz

Einen positiven Beitrag zum Umweltschutz leistet die Wasseraufbereitungsfirma Theodor Christ AG in Aesch/Basel mit ihrem neuen kompakten Abwasser-Neutralisationssystem: Standardisierte Anlagen mit dem Namen Neutrabox benutzen ein patentiertes Verfahren und ermöglichen dadurch die problemlose Neutralisation von Industrieabwässern. Fünf Modelle mit Kapazitäten von bis zu 10000 Litern Abwas-



ser pro Charge sind verfügbar. Dank geringen Investitionskosten und grosser Betriebssicherheit leistet die Theodor Christ AG damit sowohl aus ökologischer wie auch aus finanzieller Sicht einen wertvollen Beitrag zum aktiven Umweltschutz.

**Leserdienst 46**

### Nalgene Kunststofflaborartikel

Science Services GmbH, Hermann-Vogel-Strasse 12, D-8000 München 40, bietet ein noch breiteres Angebot an nützlichem Laborzubehör durch die Übernahme des Nalgene Kunststoff-Laborartikel-Programms. Dieses Sortiment von mehreren 100 Produkten von hervorragender Qualität berührt fast alle Aspekte des Laborgebrauchs wie z.B. Zentrifugenröhren, magnetische Rührköpfe, Fässer, Flaschen, Pipetten, Büretten, Filter, Dewarsche Gefässe, Tuben, Schläuche, Becher, Verschlüsse, Trokkenzylinder, Petri Schalen usw.

Die Übernahme dieses Programms zusätzlich in das bestehende Science Service-Angebot mit ausgesuchten Produkten für allgemeine Laborzwecke, elektronenoptische Zubehöre und Produkte für die Medizin erlaubt es, den Kunden eine noch grössere Auswahl für Labor und allgemeine Forschung anzubieten. **Leserdienst 47**

## Verfahrenstechnik

### Die Hochdruck-Reinigung im Dienste der Chemie

Wie in allen andern Branchen, wo es Reinigungsprobleme gibt, finden auch in den Betrieben der Chemie die sog. «Hochdruck-Reiniger» rasch Eingang. Die Hochdruck-Reinigung bietet folgende Vorteile:

1. Enorme Zeiteinsparungen
2. Gründlichere Reinigung
3. Einsparung von Wasser und Reinigungsmitteln,
4. Personalfreundlichkeit.



**Zu Punkt 1:** Die Zeiteinsparungen können bis zu 80% betragen, vor allem dort, wo es gilt, innert kürzester Zeit (z.B. vor dem Aushärten) zu reinigen oder wo es um komplizierte oder schlecht zugängliche Reinigungsobjekte handelt.

**Zu Punkt 2:** Die Hochdruck-Reinigung ist meistens viel gründlicher als jede mechanische oder manuelle Reinigung. Dies insbesondere wenn die Reinigungsflächen rau, porös oder uneben sind.

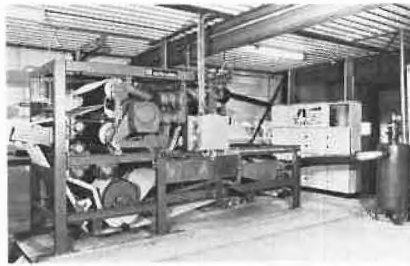
**Zu Punkt 3:** Die Hochdruck-Reinigungsgeräte verbrauchen sehr wenig Wasser. (Je nach Typ und Leistung 12–20 l/min). Dank der grossen mechanischen Reinigungskraft (Druck) kann in den meisten Fällen auf die Anwendung von Reinigungsmitteln verzichtet werden.

**Zu Punkt 4:** Während Reinigungsarbeiten allgemein nicht besonders geschätzt werden, ist die Bedienung eines modernen Hochdruck-Gerätes vor allem bei jüngeren und technisch interessierten Leuten sehr beliebt. Die Verschmutzungen werden nicht mehr weggeschuert, sondern mit der Hochdruckpistole «weggeschossen».

In vielen Betrieben dürfte der Hochdruck-Reiniger zu den wirtschaftlichsten Einrichtungen gehören. **Leserdienst 48**

### Neue dreistufige Bandfilterpresse für die Entwässerung von Abwasserschlämmen

Die neue «Ecobelt» Bandfilterpresse, welche von *Alfa-Laval AB* aus Tumba, Schweden, bei der ENVITEC 77 vorgestellt wurde, entwässert Schlamm in drei Arbeitsgängen: Wasserableitung, Niederdruckpressen, Hochdruckpressen. Bei einer typi-



schen Aufgabemenge von mechanisch und biologisch gereinigtem Schlamm mit 3% Feststoffen, enthält das entwässerte Produkt 32–37% Feststoffe. 350 kg trockener Feststoffe pro Meter Bandbreite werden in einer Stunde behandelt. 95–99% der Feststoffe können zurückgewonnen werden. Ecobelt-Pressen sind mit den Bandbreiten 500, 1000 und 1500 mm zu haben.

Die Wasserableitung wird mit Hilfe von zwei Pflügen, mit nachgestellten Rollen, die den Schlamm leicht gegen das Filterband pressen, vorgenommen. Im Niederdruckstadium wird der Schlamm zwischen zwei Filterbändern durchgedrückt, während er durch Rollen durchläuft, deren Durchmesser von Mal zu Mal geringer wird. Die allmähliche Drucksteigerung verhindert das Auftreten von Blockagen.

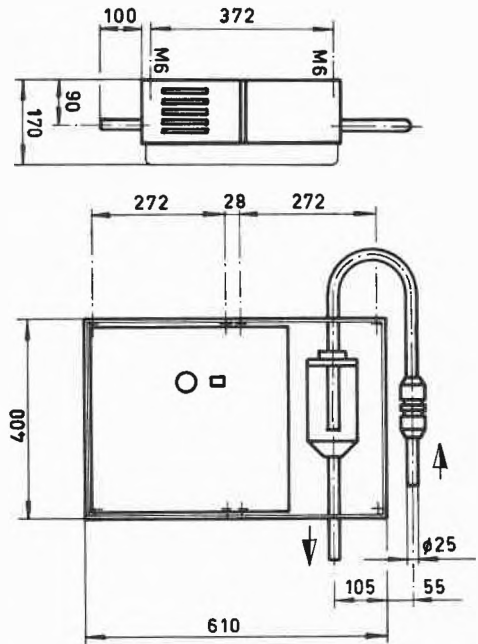
Im Hochdruckstadium werden viele flache Treibriemen angewandt, um die zwei Filterbänder um die perforierten Rollen zu drücken. Diese Konstruktion erlaubt einen hohen Druck, ohne die Spannung zu erhöhen, und verhindert auf diese Weise einen vorzeitigen Verschleiss der Filterbänder. Dies trägt dazu bei, den hohen Anteil an Feststoffen in dem entwässerten Schlamm zu erreichen, und verringert so die Kosten für weitere Behandlung oder etwaige Verwertung.

Die Ecobelt-Pressen können durch Anpassen von Bandgeschwindigkeit und Spannung für das Entwässern von Schlämmen verschiedener Art eingesetzt werden.

In der Serie der Schlammwässerungseinrichtungen von *Alfa-Laval* ist noch die «Ecofuge» Dekantierzentrifuge und die «Waste-Basket» Zentrifuge zu erwähnen. **Leserdienst 49**

### Automatic PE 76

Das Probennehmergerät Automatic PE 76 kann zur automatischen Probenentnahme aus allen Behältern, Kanälen usw. eingesetzt werden. Dieses Entnahmeprinzip erlaubt auch einen Einsatz für aggressive Medien sowie für Abwasser mit festen Bestandteilen, weil im Gerät keine Verstopfung erfolgen kann. Die Proben sind immer optimal, da die Messkammer unabhängig vom eingestellten Probevolumen ganz gefüllt wird und mit dem Probenüberschuss eine Rückspülung vorgenom-



men wird, die das Ansaugrohr von eventuellen Festteilen freispült.

#### Betriebsmöglichkeiten

**Durch externen Schaltkontakt:** Der externe Schaltkontakt wird angewendet, wenn die Probenentnahme in Abhängigkeit vom Durchfluss erfolgen soll. (Durchflussmessgerät löst durch Impulse, nach einer vorwählbaren Durchflussmenge, eine Probeentnahme aus.)

**Durch eingebaute Schaltung:** Die zeitproportionale Probeentnahme ist mittels der eingebauten Schaltung in Intervallen von 3 sek. bis 30 Std. einstellbar.

**Durch Handschaltung:** Die Handschaltung wird angewendet, wenn die Probeentnahme unregelmässig erfolgt.

#### Abmessungen

##### Technische Daten

- Maximale Saughöhe 8 m
- Pumpenleistung bis 30 l/min.





**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 51



Hinter jeder Ingold-Elektrode stehen 25 Jahre Erfahrung. Deshalb können wir auch Sie bei der Lösung Ihrer Messprobleme richtig beraten.



**Dr. W. Ingold AG**

8902 Urdorf (Zürich)  
 Industriezone Nord  
 Telefon: 01/734 3800

Leserdienst 52

Chimia A 33

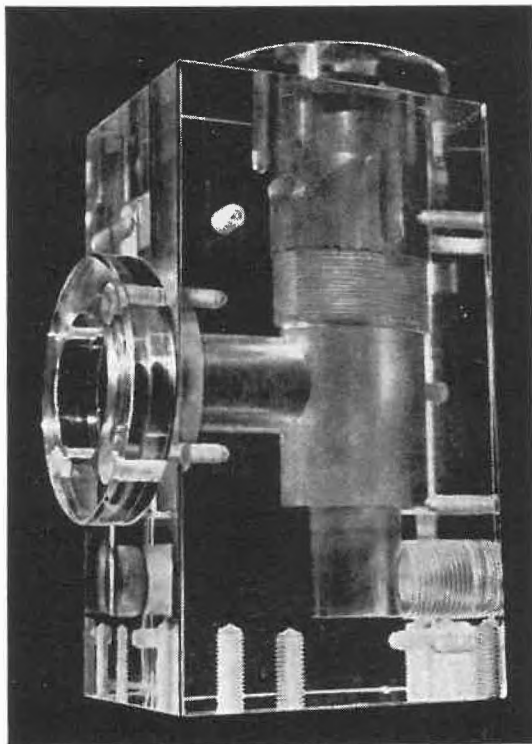
## FACHGERECHTE ÜBERSETZUNGEN

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



Technisch-wissenschaftliches  
Übersetzungsbüro  
**BEINROTH & ECKSTEIN**  
Florastrasse 28 8008 Zürich  
Tel. 01 32 71 42

Leserdienst 53



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

® eingetragenes Warenzeichen der Röhm GmbH

Leserdienst 55

## SI-Präzisions-Schlauchpumpen



Präzise Regelung und hohe Laufkonstanz  
mit 2, 4 und 6 Kanälen lieferbar  
Förderbereich 3 bis 10 000 ml/h pro Kanal  
Lange Standzeit der Schläuche auch im Dauerbetrieb  
Verlangen Sie Detailunterlagen oder Probelieferung

**Dr. Bender & Dr. Hobein AG 8042 Zürich Tel. 01 26 17 77**

Chimia A 34

## **BUSER** Beschichtung

Sie werden staunen, wo überall mit einem der 40 Typen  
von Fluorkunststoff aus unserem TEFLON und HALAR  
Programm Beschichtungsprobleme lösbar sind.

Suchen Sie eine Oberfläche die \* **Kleben verhindert**  
\* **Reibung reduziert** \* **Wartung vermindert** oder  
die sogar \* **chemikalienbeständig** ist?

Dann verlangen Sie eine  
**Gratis-Analyse**  
vom erfahrenen Beschich-  
tungsspezialisten.

Fritz Buser AG  
Beschichtungen  
3428 Wiler  
b/Utzenstorf  
Tel. 065 / 46 11 41

Leserdienst 54

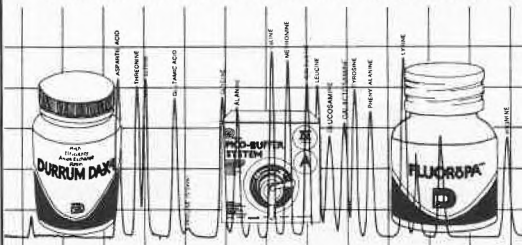
## DURRUM INSTRUMENT CORPORATION DURRUM CHEMICAL CORPORATION

Durrum **FLURETT™**  
Chromatography  
Fittings



Tubing, Adaptors, Coupling, Plugs, Manifolds, Slide Valves

Durrum **CHROMEX™** Liquid Chromatography Resins



CHROMEX Anion Exchange Resins, CHROMEX Cation Exchange  
Resins Na- and Li-Pico Buffer Systems, FLUOROPAT™ (o-Phthal-  
aldehyde) Amino-Acid-Analyser D-500, AAA-Kits, Stopped Flow  
Spectrophotometers, T-Jump-Spectrophotometer, Multi-Mixing  
Systems

**HENRY A. SARASIN AG**  
Postfach 201  
**4010 BASEL**

Aeschenvorstadt 37

Telefon 061 / 23 52 10

Leserdienst 56

Leserdienst 57

- Probeentnahmevolumen von 20–600 ml einstellbar
- Zulässige Umgebungstemperatur von 0–60°C
- Automatische Frostschutz-Sicherung
- Netzanschluss 220 Volt/50 Hz. 350 VA
- Gewicht 20 kg **Leserdienst 50**

### Fassrührwerk – ex-sicher – mit Druckluftmotor-Antrieb

Zweckmässig, leistungstark, robust und sicher sollte ein Fassrührer sein. Und genau das ist der neue ex-sichere, druckluftgetriebene Rührer für Sickenspund- und Rollreifenfässer! In Sekundenschnelle wird die praktische und einfache Spannvorrichtung auf das Fass gesetzt und im Spundloch zentriert. Der angebaute Zentrifugalrührer, zur Erreichung optimaler Rührwirkung zur Fassmitte geneigt, kann jeweils um 45° nach rechts oder links verstellt werden. Je nach den Erfordernissen ist die Rührgeschwindigkeit bis 1800 n/min. bei 6 bar stufenlos regulierbar.

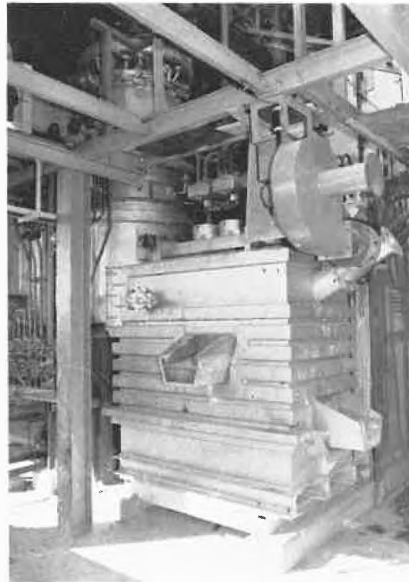


Für besondere Einsatzfälle ist der schalldämpfte Druckluft-Rührwerksmotor, 0,56 kW (0,75 PS), auch mit gefasster Abluft lieferbar.

Übrigens, Druckluftrührwerke, 100% ED, sind zum überwachungsfreien Dauerbetrieb zugelassen. **Leserdienst 58**

### Erste Zyklonofen-Betriebsanlage der westlichen Welt

Die erste Zyklonofen-Betriebsanlage der westlichen Welt zur Verflüchtigung von Antimon aus sulfidischen Konzentraten und Erzen wurde vor einigen Monaten in Bolivien in Betrieb genommen und nach wenigen Wochen bereits erfolgreich zur Abnahme geführt. Die Anlage ist von der KHD-Industrieanlagen AG, Köln, nach einer Lizenz des tschechoslowakischen Forschungsinstituts für Metalle entwickelt, geplant, geliefert und errichtet worden. Die Zyklonofen-Betriebsanlage ist herausragender Bestandteil der neuen Antimonhütte



Schmelzzyklon mit Elektroabsetzherd, Herzstück der Antimonverflüchtigungsanlage in Vinto/Oruro, Bolivien

der Empresa Nacional de Fundiciones (ENAF) in Vinto/Oruro im Hochland von Bolivien etwa 200 km südöstlich der Hauptstadt La Paz. Sie zählt zu den grössten Antimonhütten der Welt.

Mit der Antimon-Zyklonofenanlage der ENAF wird eine Jahresproduktion von 6300 t erreicht, von der 4300 t als Antimonmetall (Regulus), 1000 t in Form von Antimonlegierungen und 1000 t als Antimonoxid anfallen. Aufgrund der bisherigen guten Ergebnisse wird der Bau weiterer Zyklonofen-Betriebsanlagen zur Antimonverflüchtigung in Bolivien erwogen. Darüber hinaus wird eine Zyklonofen-Schmelzanlage zur Verflüchtigung von Zinn aus armen Konzentraten wesentlicher Bestandteil der neuen Armerzzinnhütte der ENAF sein. Mit dieser Hütte wird ab Ende 1978 die gesamte Produktion des bolivianischen Bergbaus an Zinnkonzentraten in von der KHD-Industrieanlagen AG errichteten Zinnhütten der ENAF in Vinto/Oruro verarbeitet werden.

Antimon ist ein NE-Metall, das vornehmlich in der chemischen Industrie und insbesondere in bleilegierten Form bei der Herstellung von Akkumulatoren verwendet wird. Die begrenzten Reserven von NE-Metallen in Lagerstätten, aus denen mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand NE-Metalle in Konzentraten handelsüblicher Metallgehalte gewonnen werden können, führten zur Entwicklung des Zyklon-Schmelzverfahrens, das die wirtschaftliche Verwertung sogar metallarmer und komplexer Vorstoffe ermöglicht. Wichtigster Bestandteil bei diesem Verfahren ist der Zyklon-Reaktor, der von einem wassergekühlten Doppelmantel umgeben ist und in dem sich eine Feststoff-Gas-Suspension als Spiralwirbel abwärts bewegt. Diese Art

der Schmelztechnologie ermöglicht eine hohe Einsparung an Betriebs- und Investitionskosten und gewährleistet ein reineres und für die Weiterverarbeitung geeigneteres Endprodukt als herkömmliche Verfahren, bei denen aufgrund einer Vielzahl einzelner Verfahrensschritte und damit umlaufender Zwischenprodukte die Metallverluste hoch sind. **Leserdienst 59**

### Wiedergewinnungsanlage für Galvanikchemikalien

Eine Wiedergewinnungsanlage für Galvaniksalze aus Chrom- und Nickelbädern wurde von Corning entwickelt, damit Galvanikfirmen ihre Chemikalienkosten senken und gleichzeitig ihre Umweltschutzprobleme lösen können.

Mit einem Druckknopf wird die Anlage ein- oder ausgeschaltet. Innerhalb von 5 Minuten nach dem Einschalten ist sie betriebsfähig. Wenn Schwierigkeiten auftreten, schaltet das Gerät sich automatisch ab; eine Warnleuchte zeigt die Fehlerursache an.

Wenn das System nur für die partielle Wiedergewinnung aus dem ersten Galvanikspülgang eingesetzt wird, kann der Bedarf an Galvanikchemikalien um 90 bis 95% gesenkt werden.

Der wichtigste Teil des Corning-Systems ist ein senkrechter Filmverdampfer mit senkrechten, hochtemperaturfesten Metallrohren, die dampf beheizt sind. Die Rohrkesseleinheit ist den Verdampfern ähnlich, die Corning seit Jahren an die verfahrenstechnische Industrie liefert.

Andere Teile des Systems sind:

- eine Trennkammer zur Trennung des reinen Wasserdampfes von konzentrierter Chrom- oder Nickellösung.
- ein Rohrkesse-Kondensator und -Kühler zur Erzeugung von reinem destilliertem Wasser zur Rückführung an den Spültank. Dieses Wasser hat weniger als 3 ppm Metallverunreinigungen.
- eine Vakuumpumpe zur Erzeugung eines Unterdruckes von 0,5 bar, bei dem für die Chromwiedergewinnung die beste Leistung und die beste Wirtschaftlichkeit erreicht wird.
- eine Steuertafel zur automatischen Steuerung aller Funktionen.
- zusätzliche Geräte, automatische Ventile und Anschlussleitungen.

Ein Einheitsmodul hat eine Stellfläche von 1,08 m<sup>2</sup>, die Vakuumpumpe von weiteren 0,27 m<sup>2</sup>. Die maximale Höhe ist 3,7 m.

Die folgenden allgemein verwendeten Galvanikbäder können verarbeitet werden: Normalchrom, Dekorchrom, Ätzbad für Kunststoffverchromung, Hartchrom, Chromatierung, Watt-Nickelbad, Glanznickel und Halbganznickel. **Leserdienst 60**

## Berichte, Informationen

### Wer «erfindet» neue chemische Erzeugnisse?

Die chemische Industrie investiert einen beträchtlichen Anteil ihres Umsatzes in Forschung und Entwicklung (in der Schweiz durchschnittlich 10%). Diese Tätigkeit führt manchmal zu völlig neuen Entdeckungen, wie dies etwa beim Nylon (1931) oder beim Teflon (1938) der Fall war. Es kann aber auch vorkommen, dass die Forschung bei längst identifizierten Substanzen völlig neue Eigenschaften feststellt. So zum Beispiel war das Vinylchlorid schon 1835 bekannt und wurde bereits 1912 poly-

merisiert: das PVC (Polyvinylchlorid) erschien aber erst 1927 auf dem Markt. Schliesslich können «neue» Produkte das Ergebnis von Entwicklungsarbeiten sein, die die qualitative Verbesserung und eine erhöhte Wirksamkeit bereits verwendeter Substanzen zum Ziel haben. Diese stetige Forschungstätigkeit hat zur Folge, dass die chemischen Erzeugnisse eine relativ kurze Lebensdauer haben. So hat beispielsweise ein bedeutendes Chemieunternehmen kürzlich erklärt, dass 20% der Produkte aus seinem Sortiment weniger als 5 Jahre und deren 40% weniger als 10 Jahre aufzuweisen haben.

Der Erfindungsgeist der Chemieindustriellen wird durch eine lebhaftige Konkurrenz stimuliert; wer aber gibt der Forschung und Entwicklung den Hauptimpuls? Man hört verschiedentlich, dass die Idee für die Schaffung neuer Erzeugnisse in 50% der Fälle aus den Forschungslabors stamme, während sich die übrigen 50% wie folgt aufteilen lassen: 25% auf die mit der Kundschaft in engem Kontakt stehenden Verkaufsabteilungen, 15% auf die Produktionswerkstätte und 10% auf Direktion und Marketing. IC

## Chemie-Wirtschaft

### Chemie-Aussenhandelsbilanz 1976: + 3388 Millionen;

**Ausfuhr: + 10,4 Prozent;**

**Einfuhr: + 12,5 Prozent**

Während der Aussenhandel, Sektor Chemie, 1975 einen merklichen Rückgang gegenüber dem Rekordjahr 1974 zu verzeichnen hatte, schliesst das vergangene Jahr mit – wenigstens wertmässig – zufriedenstellenden Resultaten ab. Sobald die Produktionsindices und die anderen Wirtschaftsindikatoren für 1976 zur Verfügung stehen, wird es möglich sein abzuschätzen, inwieweit die schweizerischen Chemieunternehmen zu einer Schmälerung ihrer Margen gezwungen wurden, um trotz der Überbewertung des Schweizer Frankens und den Auswirkungen der weltweiten Rezession ihre Stellung auf dem internationalen Markt weiterhin behaupten zu können.

*Ausfuhr: + 10,4%*

Verglichen mit 1975 hat die Schweizer Ausfuhr 1976 eine erfreuliche Zunahme um 10,4% erfahren, um 7980 Millionen zu erreichen (das sind allerdings immer noch 120 Millionen weniger als im Rekordjahr 1974). Die stärkste Exportzuwachsrate verzeichnen die chemischen Erzeugnisse für photographische Zwecke mit +79,4%, wobei zu bemerken ist, dass diese Sparte nur 0,1% der Chemieausfuhr ausmacht. Die chemischen Düngemittel, ebenfalls ein «Kleiner» mit 0,1% Exportanteil, haben ihrerseits um nahezu 50% zugenommen.

Was die «grossen» Sparten anbelangt, sind die Zuwachsraten nicht so spektakulär, aber dennoch recht interessant: die organischen chemischen Erzeugnisse (38,6% der Exporte) liegen im Mittelfeld mit einer Zunahme um 10,3%, während die Farbstoffe (19,2% der Exporte) mit einer deutlichen Steigerung um 28,4% aufwarten können. Die pharmazeutischen Produkte

hingegen, dritte «grosse» Sparte mit 17,3% Exportanteil, schneiden mit +2,5% weniger gut ab.

Die Schädlingsbekämpfungsmittel, Textilhilfsmittel usw., die 1975 noch eine positive Exportkurve aufzuweisen hatten, mussten 1976 einen Ausfuhrückgang um 16,1% hinnehmen.

*Einfuhr: + 12,5%*

Der Importrückgang um 25,1% im Jahr 1975, der auf die durch die Marktlage bedingte Zurückhaltung in der Lagerergänzung zurückzuführen ist, hat 1976 einer Zunahme um 12,5% Platz gemacht.

Die Unterschiede von Sparte zu Sparte sind bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei den Exportwerten; die grösste Steigerung (+34,5%) verzeichneten die Eiweiss- und Klebstoffe, deren Anteil an der Chemieeinfuhr nur 1,2% beträgt. Die «grossen» Sektoren wie organische chemische Erzeugnisse (34,6% der Importe) und Kunststoffe (18,9%), mit Zuwachsraten von 5,6% und 28,9%, weisen geringere Fortschritte auf.

Insgesamt erreichte die Einfuhr 1976 4592 Millionen; damit liegt sie noch immer um 859 Millionen unter den 1974 verbuchten Höchstwerten. Dennoch weist die Aussenhandelsbilanz, Sektor Chemie, für das vergangene Jahr einen Aktivsaldo von 3388 Millionen Franken zugunsten der Schweiz aus. IC

### Iran wichtigster OPEC-Abnehmer chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz

Im vergangenen Jahr erreichte die Schweizer Ausfuhr nach den OPEC-Ländern nahezu drei Milliarden Schweizer Franken. Der Anteil der Chemie belief sich auf

475,1 Millionen Franken, was einen Anteil von rund 16,5% ergibt. Während die gesamtschweizerischen Exporte nach den Erdöl-Staaten innert Jahresfrist um 32,3% zugenommen haben, hatte unsere chemische Industrie eine Zuwachsrate von nur 4,9% aufzuweisen – was immerhin über 22 Millionen ausmacht.

In dieser Ländergruppe finden wir als bedeutendsten Abnehmer von Schweizer Chemieprodukten Iran (134 Millionen, +7,2%), gefolgt von Nigeria (78 Mio., +0,9%), Saudiarabien (78 Mio., +44,3%), Venezuela (59 Mio., –7,1%) und schliesslich Indonesien (38 Mio., +35,8%). IC

### Rumänien verdoppelt seine Chemie-Einfuhr aus der Schweiz

Gesamthaft gesehen, musste die Schweizer Chemie 1976 einen leichten Rückgang (um –2%) ihrer Exporte nach den Ostblockstaaten in Kauf nehmen; die Ergebnisse im Verkehr mit den einzelnen Ländern waren aber recht unterschiedlich.

Trotz einer Abnahme um 18,3% bleibt Jugoslawien mit 143 Millionen der grösste Abnehmer; es folgen Ungarn mit 100,5 Millionen (–1,6%) und Polen (100 Millionen; +1,8%). Auch die Sowjetunion hat weniger chemische Erzeugnisse aus der Schweiz importiert (–13%), verbleibt aber mit rund 83 Millionen an 4. Stelle. In dieser «Rangliste» finden wir auf den nächsten Plätzen die Tschechoslowakei mit 76 Millionen (–2,8%) und die Deutsche Demokratische Republik mit 68 Millionen (–7,1%). Erfreulich ist hingegen die Entwicklung unserer Chemie-Ausfuhr nach Rumänien, ist sie doch mit 62 Millionen Franken (+123,1%) mehr als doppelt so hoch wie im Vorjahr; damit rückt dieses Land auf den 7. Rang vor. IC

# Forschung, Wissenschaft



## Chemie im interstellaren Raum\*

M. Taube\*\*

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung Würenlingen, Schweiz

### Abstract

The parameters of the interstellar chemistry have been discussed: the cosmic abundance of elements, the mass and density of the gaseous component in the interstellar space, the temperature, the source of free energy, the stability of the molecules in the flux of ultraviolet light, the role of cosmic rays and the spectral lines of the molecules.

### 1. Interstellare Chemie, eine exotische Chemie?

Schon seit zweihundert Jahren hat die Chemie die Glasretorte verlassen und immer grössere Bereiche erobert. Die moderne technologische Chemie, inklusive Metallurgie und Energieerzeugung, herrscht über einen Fluss der Materie von etwa  $10^{12}$  kg pro Jahr. Die Biochemie untersucht die chemischen Prozesse in lebendigen Wesen der gesamten Masse von etwa  $10^{15}$  kg. Die Geochemie hat als Objekt die Erdkruste und die Hydrosphäre mit einer gesamten Masse  $\sim 10^{22}$  kg. Die Planetenchemie, die noch ihre ersten Schritte macht, interessiert sich für die Planetenentwicklung; die gesamte Menge der hier zugeordneten Materie erreicht etwa  $10^{27}$  kg. Ist hier die Grenze bereits erreicht?

Seit etwa 10 Jahren entwickelt sich die sogenannte Kosmochemie, auch Astrochemie genannt. Ihr Objekt: die extrasolare kalte Materie in gasförmigem und festem Zustand, d.h. die kalten Atmosphären der infraroten Sterne, der Protosterne und der zwischenstellaren Materie.

Wie gross sind die Mengen dieser Materie, welche als Objekt der Chemie im interstellaren Raum zu betrachten ist? Nur in unserer Galaxis erreichen diese Mengen etwa  $10^{39}$  kg, also milliardenmal mehr als die Masse der Sonne. Und im Universum gibt es etwa 100 Milliarden Galaxien!

Es kann kein Zweifel bestehen, dass der grösste Teil der Materie im Universum, welcher in chemischen Aktivitäten involviert ist, der «interstellaren Chemie» einzuordnen ist.

Die Biochemie und die Technochemie interessieren sich für einen winzig kleinen Anteil der kosmischen Materie, welche sich noch dazu in einem ganz spezifischen und extrem seltenen Zustand befindet. Es sind deshalb eigentlich «exotische» Chemiegebiete. Die in-

terstellare Chemie dagegen repräsentiert die häufigste Form der chemischen Aktivitäten im Universum.

### 2. Was möchten wir über die interstellare Chemie wissen?

Nehmen wir an, dass wir noch nichts über dieses Gebiet der Chemie gehört haben. Welche Fragen wollen wir stellen, um uns ein Bild von diesem Neuland der Chemie zu schaffen?

Die folgenden Fragen scheinen die selbstverständlichsten zu sein.

- Welche chemischen Individuen nehmen an der interstellaren Chemie teil?
  - Wie gross ist ihre Menge?
  - Wie gross ist der Reaktionsraum?
  - Welche Konzentrationen, Dichten, Drücke kommen hier in Frage?
  - Welche Temperaturen herrschen hier?
  - Welche Energiequellen und Energiesenken stehen hier zur Verfügung?
  - Was wissen wir über die thermodynamischen Eigenschaften der hier anzutreffenden Individuen?
  - Was wissen wir über das kinetische Verhalten?
  - Wieviel Zeit steht hier zur Verfügung?
  - Welche Produkte entstehen und wie kann man die Produkte messen? Mit welcher Messtechnik?
  - Welche Eigenschaften haben die Produkte der interstellaren Chemie?
- und nicht zuletzt:
- Wozu ist diese Forschung gut?

### 3. Die «Reagenten» in der interstellaren Chemie

Beginnen wir mit der elementaren Zusammensetzung der reagierenden Masse. Welche chemischen Elemente sind hier zu erwarten?

Die Antwort ist mehr als trivial: alle stabilen und quasistabilen Elemente sind hier zu erwarten. Wir nehmen an, dass der interstellare Raum eine gute mittlere Probe der kosmischen Materie ist.

Aber diese Antwort ist nicht exakt genug. Wir wollen wissen, in welchen Proportionen die Elemente in dieser Art der Materie vertreten sind.

Die heute bekannte durchschnittliche Zusammensetzung der kosmischen Materie und deshalb auch der interstellaren Materie kann man kurz wie folgt charakterisieren (siehe Abb. 1).

\* Vortrag gehalten bei der «Chemischen Gesellschaft» Freiburg, am 26. Oktober 1976

\*\* Prof. Dr. M. Taube, Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, CH-5303 Würenlingen

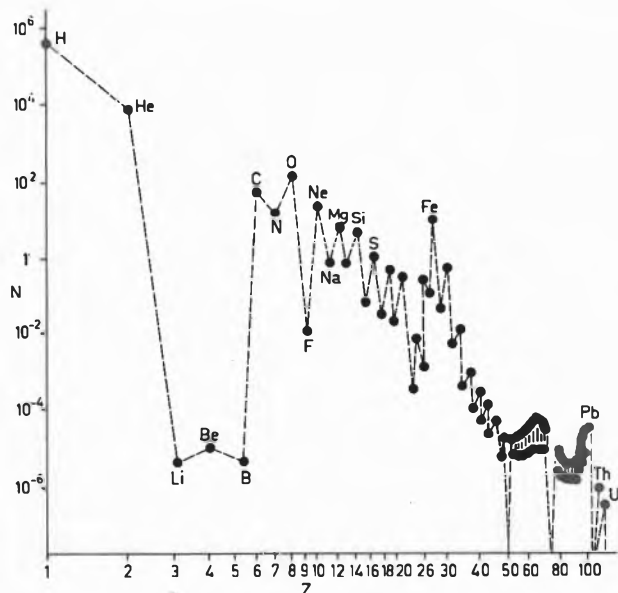


Abb. 1: Die kosmische Häufigkeit der Elemente, bezogen auf 1 Million Atome:

N = relative Häufigkeit

Z = Atomzahl (in logarithmischem Massstab)

Nehmen wir eine mittlere interstellare Probe mit einer Million Atomen; wir finden dort folgende Elemente:

Wasserstoff	H	920 500	Atome
Helium	He	78 320	Atome
Leichteste Metalle	Li, Be, B	0,001	Atome
Kohlenstoff	C	304	Atome
Stickstoff	N	84	Atome
Sauerstoff	O	607	Atome
Fluor	F	0,04	Atome
Neon	Ne	76	Atome
Leichte Metalle	Na, Mg, Al	28	Atome
Silicium	Si	30	Atome
Phosphor	P	0,3	Atome
Schwefel	S	15	Atome
Metalle der Eisengruppe	Fe, Ni, Zn, Cu	36	Atome
Alle anderen Elemente bis Uran		0,01	Atome

Die chemische Zusammensetzung der interstellaren Materie entspricht einer Formel (sehr vereinfacht!)



wo Me für alle andern Elemente steht mit Ausnahme der edlen Gase: He, Ne, Ar usw.

Aus dieser grob vereinfachten Formel der interstellaren Materie geht schon hervor, welche Produkte hier zu erwarten sind.

#### 4. Wie dicht ist die interstellare Materie?

Unsere Galaxis enthält etwa 200 Milliarden Sterne mit durchschnittlichen Massen von  $10^{30}$  kg. Die totale Masse der Sterne in unserer Galaxis erreicht etwa  $10^{41}$  kg. Man schätzt, dass die Sterne etwa 90% der ganzen Masse der Galaxis repräsentieren. Der Rest, etwa 10%, befindet sich im interstellaren Raum; d.h.  $10^{40}$  kg. Die Sterne nehmen nur einen Teil von  $10^{-22}$  des Volumens der Galaxis in Anspruch. Der Rest, also

fast das ganze Volumen gehört der interstellaren Materie.

Das Volumen der Galaxis beträgt etwa  $10^{62} \text{ m}^3$ . (Durchmesser der Galaxis 100000 Lichtjahre; Dicke des Diskus 5000 Lichtjahre; 1 Lichtjahr  $\sim 9 \cdot 10^{15}$  m.) Die durchschnittliche Dichte der interstellaren Materie ist die folgende:

$$\frac{10^{10} \text{ kg}}{10^{62} \text{ m}^3} = 10^{-22} \text{ kg/m}^3 \triangleq 100\,000 \text{ Atome/m}^3$$

Zum Vergleich zwei Zahlen:

die Dichte der irdischen Atmosphäre  $10^{25}$  Atome/m<sup>3</sup>  
die mittlere Dichte des Universums  $10$  Atome/m<sup>3</sup>

Die interstellare Materie ist aber bei weitem nicht homogen verteilt. Es existieren etwa 3000 Gaswolken in unserer Galaxis, die eine etwa millionenmal grössere Zahl von Atomen pro Einheit des Volumens als die oben geschätzte mittlere Konzentration enthalten. In diesen Gaswolken befinden sich in einem Kubikmeter bis  $10^{11}$  Atome.

In diesen Gaswolken befinden sich auch Staubpartikel. Etwa  $1/100$  Teil der Materie der Wolken befindet sich in festem Zustand. Eine durchschnittliche Staubpartikel hat einen Durchmesser von etwa  $0,1 \mu\text{m}$ , eine Masse von  $10^{-18}$  kg und enthält etwa  $10^8$  Atome. In einem Kubikmeter dieser dichteren Gaswolken findet man etwa 10 Staubpartikel: man spricht von Staub-Gaswolken.

#### 5. Ist die interstellare Materie kalt oder heiss?

Seit etwa 10 Jahren wissen wir, dass das Universum eine Temperatur von 2,7 Kelvin aufweist. Diese erstaunlicherweise homogen verteilte Temperatur ist ein Überbleibsel der früheren, sehr heissen Etappen in der Evolution des Universums (Abb. 2).

Die dichteren Regionen des interstellaren Raumes, die wir als Staub-Gaswolken betrachten, werden in zwei Klassen unterteilt, die heissen Regionen mit Temperaturen von etwa 10000 K, genannt HII-Regionen, und die kalten Regionen mit Temperaturen von etwa 50 bis 100 K, genannt HI-Regionen.

Die heissen Regionen, HII, in welchen sich die Hauptkomponente Wasserstoff in Form von Plasma, d.h. in voll ionisiertem Zustand als  $H^+$  und  $e^-$  befindet, bietet für die Chemie keine grossen Interessen.

Die kalten Regionen HI, in welchen sich der Wasserstoff in atomarem Zustand findet, sind die Hauptobjekte der interstellaren Chemie.

#### 6. Über welche Energiequellen verfügt die interstellare Chemie?

Die Frage nach chemischen Ereignissen ist nicht nur die Frage nach den Komponenten, sondern auch die Frage nach der Art und Grösse der Quelle der freien Enthalpie.

Im kosmischen Raum gibt es viele Energiequellen, die hier eine wichtige Rolle spielen könnten:

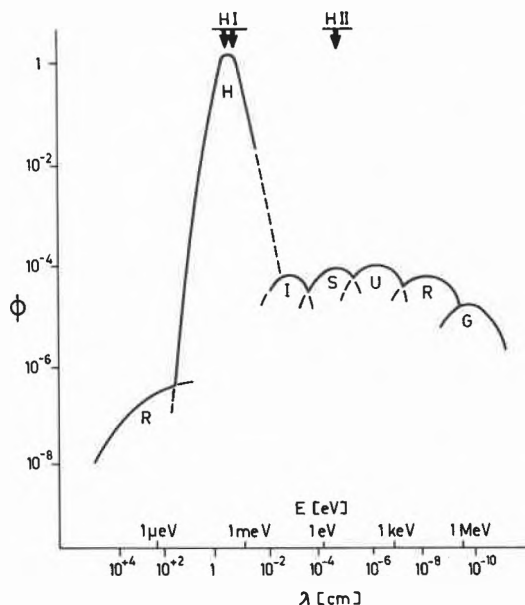


Abb. 2: Das Spektrum der Strahlung im kosmischen Raum:

- $\phi$  = relativer Fluss
- $E$  = Energie der Photonen (Elektronvolts)
- $\lambda$  = Wellenlänge (cm)
- R = Radioquellen
- H = Hintergrundstrahlung (2,7 K Reliktstrahlung)
- I = infrarote Strahlung
- S = sichtbare Strahlung
- U = ultraviolette Strahlung
- X = Röntgenstrahlung
- G = Gamma-Strahlung
- HI = Regionen mit kalter Materie (HI für  $H_{Atom}$ )
- HII = Regionen mit heisser Materie (HII für  $H^+$ )

- die ultraviolette Strahlung der sich in der Nähe befindlichen heissen Sterne,
- die Regionen der äusseren Atmosphären der kälteren Sterne oder Protosterne,
- die Schockwellen, verursacht durch die Explosion einer Supernova,
- die Kollision zweier Gaswolken,
- die kosmischen Strahlen, d.h. der Fluss, der sich sehr schnell bewegendes Wasserstoffatomkerne, welche die kinetische Energie von etwa 100 Mega-elektronenvolt und viel mehr erreichen.

In der letzten Zeit ist es immer klarer geworden, dass die letztgenannte Quelle, d.h. die kosmische Strahlung offenbar sehr wohl den Mechanismus der Synthese der interstellaren Moleküle erklären lässt.

Die Frage nach der Energiesenke, d.h. nach dem Mechanismus der Kühlung, ist viel einfacher zu beantworten: die Umgebung jeder Gaswolke ist kalt genug; sie zeigt eine Temperatur von 2,7 Kelvin.

Die wichtigsten Parameter, welche den Lauf der chemischen Prozesse in einer Staub-Gaswolke beeinflussen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

### 7. Die interstellaren Moleküle

Noch einmal wollen wir die chemische Zusammensetzung der interstellaren Materie in Erinnerung bringen. In sehr groben Zahlen, bezogen auf 1 Atom Schwefel, sieht die relative Konzentration der chemischen Elemente so aus (edle Gase sind nicht einbezogen):

Schwefel	1 Atom
Silicium	2 Atome
Stickstoff	5 Atome
Kohlenstoff	20 Atome
Sauerstoff	40 Atome
Wasserstoff	60000 Atome

Diese Zahlen erlauben, mit etwas Geschick, das folgende Bild der interstellaren Chemie zu entwerfen:

- die Atmosphäre ist stark reduzierend,
- das Hauptprodukt scheint  $H_2O$  und  $OH$  zu sein,
- weitere Produkte:  $CO$  und  $CH_4$  und andere Moleküle vom Typ  $H_xC_y$  und  $H_xO_zC_y$ ,
- weniger häufig scheinen die Stickstoffverbindungen zu sein:  $NH_3$ ,  $H_xC_yN_q$ ,  $CN$ ,
- die Schwefel- und Silicium-Verbindungen mit H, O und C sind zu erwarten.

Wir haben schon genügend Informationen über die Verhältnisse in den Staub-Gaswolken gesammelt, um zu erfahren, welche Moleküle unter diesen Bedingungen entstehen und welche von diesen schon beobachtet und identifiziert wurden. Bis heute wurden etwa 39 verschiedene Moleküle im interstellaren Raum beobachtet und identifiziert (Tabelle 2).

Tabelle 1: Parameter in der interstellaren Gaswolke und in der irdischen Flamme

Parameter	Einheit	Gasflamme auf der Erde	Gaswolke in interstellarem Raum
Totale Masse	kg	$\sim 1$	$10^{33}$ (etwa tausend Sonnenmassen)
Gesamtmessung	m	1	$10^{17}$
Dichte	Atom/m <sup>3</sup>	$\sim 10^{25}$	$> 10^{10}$
Temperatur	K	1000	100
Freie Weglänge	m	$10^{-6}$	$10^{12}$
Zeit zwischen zweifachen Stössen	s	$10^{-8}$	$10^8$
Zeit zwischen dreifachen Stössen	s		$10^{17}$ (10 Milliarden Jahre)
Lebensdauer des Objektes	s	$1 \div 10^8$	$10^{13}$ (1 Million Jahre)
Energiequelle	-	esothermische Reaktion (Verbrennung)	kosmische Strahlung
Energiesenke	-	Umgebung mit 300 K	Umgebung mit 2,7 K
Produkte der Reaktionen	-	$H_2O$ , $CO_2$ , $CO$ , $NO_x$ , Russ	siehe Tabelle 2

Tabelle 2: Interstellare Moleküle

Zahl der Atome	Zahl der Elemente			
	2	3	4	5
10	×	×	×	×
9	×	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	×	×
8	×	HCOOCH <sub>3</sub>	×	×
7	HCCCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CHO CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CCHCN	×	×
6	×	CH <sub>3</sub> OH	NH <sub>2</sub> CNO	×
5	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN HCOOH HCCCN CH <sub>2</sub> NH	×	×
4	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO H <sub>2</sub> CS	HCNO	=
3	H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> S	HCN COS	=	=
2	OH SiO CO NS CN SiS CS	=	=	=

× nicht beobachtet  
= nicht möglich

Diese Moleküle sind kurz so zu beschreiben:

- Sie enthalten folgende Elemente: H, O, C, N, S, Si.
- Teilweise wurden verschiedene Isotope gefunden wie z. B. H/D, <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N/<sup>15</sup>N, <sup>16</sup>O/<sup>17</sup>O, <sup>32</sup>S/<sup>34</sup>S.
- Die schwersten Moleküle enthalten bis 9 Atome. Beispiel: Ethanol CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH.
- Die kompliziertesten Moleküle enthalten bis 4 verschiedene Elemente; Beispiel: Isocyanäure HCNO.
- Die relative Häufigkeit der Moleküle in 1 Kubikmeter beträgt etwa
  - 10<sup>11</sup> Moleküle: H<sub>2</sub>
  - 10<sup>5</sup> Moleküle: OH, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CS
  - 10<sup>8</sup> Moleküle: H<sub>2</sub>CO
  - 10<sup>2</sup> Moleküle: alle anderen
  - 10 Staubpartikel
- Diese Moleküle wurden in zahlreichen Gaswolken unserer Galaxis oft nebeneinander entdeckt.
- Viele der erwähnten interstellaren Moleküle wurden in anderen, auch entfernteren Galaxien ebenfalls nachgewiesen.

### 8. Wie wurden die interstellaren Moleküle registriert und identifiziert?

Wenn wir uns erinnern, dass die mittlere Temperatur der Staub-Gaswolken auf etwa 50–100 K geschätzt wurde, dann verstehen wir, dass diese Temperatur nur sehr schwach energetische Übergänge in den Molekülen anregen kann. Zur Erinnerung: die mittlere Energie bei 50 K ist gleich  $kT^{(50\text{ K})} = 0,0043\text{ eV}$ , was Radiowellen mit einer Wellenlänge von 0,29 mm oder Frequenzen von 1040 GHz entspricht.

Leider ist in diesem Bereich die irdische Atmosphäre undurchsichtig. Das geeignetste Beobachtungsfenster liegt im Gebiet der Radiowellen mit folgenden Parametern:

	Energie [meV]	Wellenlänge [mm]	Frequenz [GHz]	Temp. [K]	
obere Grenze	0,620	2	150,0	7,19	
untere Grenze	0,0041	300	1,0	0,048	
Zum Vergleich	96 kJ/mol	1 eV	1,240 mm	241 800 GHz	11 605 K

In diesem Energiebereich finden zahlreiche Energieübergänge statt, wie z. B.

- Reine Rotationsübergänge, z. B. für CS,
- Doublet des Elektronenspins, z. B. bei OH,
- verhinderte Übergänge, z. B. bei NH<sub>3</sub>.

Abb. 3 zeigt das Spektrum der Hintergrundstrahlung und ein paar ausgewählte Linien interstellarer Moleküle.

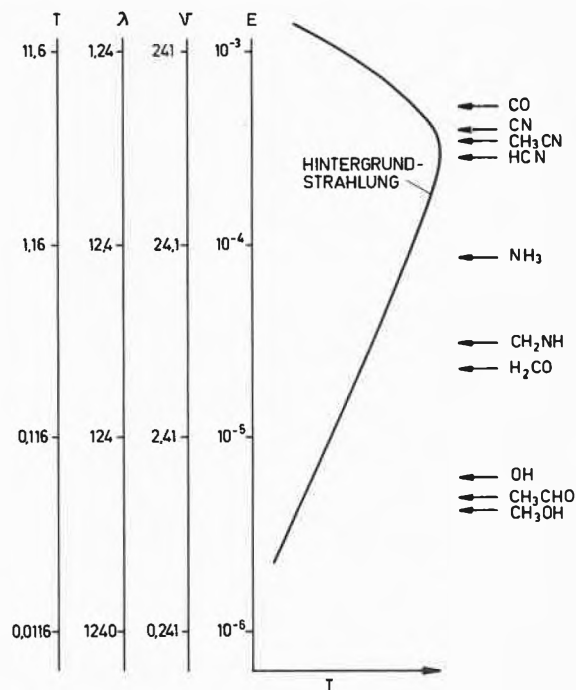


Abb. 3: Spektrallinien ausgewählter interstellarer Moleküle und das Spektrum der Hintergrundstrahlung:

H = Hintergrundstrahlung  
I = Intensität der Hintergrundstrahlung  
T = Temperatur (K)  
D = Wellenlänge (mm)  
ν = Frequenz (GHz)  
E = Energie (eV)

Die geeignetsten Messgeräte sind die Radioteleskope, riesige Geräte, von welchen in den letzten Jahrzehnten auf der Welt über ein Dutzend gebaut wurden. Hier nur ein paar der berühmtesten Radioteleskope, welche die interstellare Chemie sehr gefördert haben (Tabelle 3).

Tabelle 3: Die wichtigsten Radioteleskope

Organisation	Ort	Durchmesser des Teleskopes [m]	Optimale Effizienz
NRAO	USA Greenbank	43	53% für 18 cm
NRAO	USA Kitt Peak	11	40% für 11 mm
MIT	USA Haystack	42	
Max Planck	BRD Effelsberg	100	bis 1 cm
CSIRO	Austr. Parkes	64	

9. Wie stabil sind die interstellaren Moleküle?

Bis jetzt haben wir nichts gesagt über die Lebensdauer dieser Moleküle im interstellaren Raum. Diese Moleküle können nicht beliebig lange die zerstörende Wirkung der ultravioletten Strahlung überstehen, welche praktisch jede Region der Galaxis erreicht. Nehmen wir an, dass ultraviolette Strahlung mit einer Wellenlänge von 100 bis 200 nm, also mit einer Energie von 12,4 Elektronvolt bis 6,2 Elektronvolt pro Photon im interstellaren Raum vorherrscht.

Nur solche Moleküle, deren Ionisationspotential größer als die Energie dieser Photonen ist (12 eV), können diesen Energiefluss längere Zeit überstehen.

Dies trifft für folgende Moleküle zu: CO, CN, HCN, OH. Viele andere Moleküle haben jedoch ein kleineres Ionisationspotential (ca. 11-10 eV), z. B. H<sub>2</sub>CO, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>.

Unter einem solchen Fluss ultravioletter Strahlung zeigt nur Kohlenmonoxid eine Lebensdauer von etwa 1000 Jahren. Für andere Moleküle fällt die Lebensdauer im freien Raum auf 100 und weniger Jahre.

Unter solchen Umständen scheinen diese Moleküle so gefährdet zu sein, dass ihre Konzentration kaum ein Niveau erreichen kann, welches erlaubt, sie auch mit empfindlichsten Radioteleskopen zu registrieren. Also muss bezweifelt werden, dass diese interstellaren Moleküle frei im Raum existieren. Es muss ein komplexes Modell postuliert werden, welches die Existenz, d. h. den Schutz vor Vernichtung durch ultraviolette Strahlung, wie auch die Synthese dieser Moleküle garantiert. Ein solches Modell wurde ausgearbeitet, und entsprechende Objekte wurden in Galaxien auch gefunden: Es sind dies die bereits erwähnten Staub-Gaswolken.

10. Die interstellaren Moleküle existieren in einer Staub-Gaswolke

Es scheint, dass folgende Meinung über die Existenz der interstellaren Moleküle durch die Mehrheit der Forscher anerkannt wird.

Im interstellaren Raum findet man Gas-Staubwolken, die mit folgenden Parametern zu beschreiben sind:

Mittlere Masse	~ 10 <sup>35</sup> kg (bis 100000 Sonnenmassen)
Durchmesser	~ bis 100 Lichtjahre, d. h. 10 <sup>18</sup> m
Volumen	~ 10 <sup>54</sup> m <sup>3</sup>
Dichte	~ 10 <sup>11</sup> Moleküle/m <sup>3</sup>
Staubpartikel	~ 10 Partikel/m <sup>3</sup>

Temperatur	~ 100 K
Bewegung im Raum	~ 100 bis 200 km s <sup>-1</sup>
Zahl in einer Galaxis	~ 3000
Struktur	~ siehe Abb. 4
Lebensdauer einer Wolke	~ ein paar Millionen Jahre

In solchen Staub-Gaswolken sind folgende Prozesse zu beobachten:

- Die äusseren Schichten der Wolke sind sehr stark der Wirkung der Ultravioletstrahlung ausgesetzt und enthalten nur Staubpartikel, aber keine kleinen Moleküle.
- Die tieferen Schichten befinden sich im Schatten der äusseren Schichten, so dass hier die Intensität des Ultravioletts viel geringer ist. Das stabilste Molekül, Kohlenmonoxid, kann überleben; die anderen Moleküle aber können das nicht.
- Noch tiefere Schichten sind noch besser vor Ultraviolet-Strahlung geschützt. Hier können weitere Moleküle wie HCN, OH dauernd existieren, und tiefer noch CH<sub>4</sub>.
- In der Mitte der Wolke findet man auch HCHO und NH<sub>3</sub> (Abb. 4).

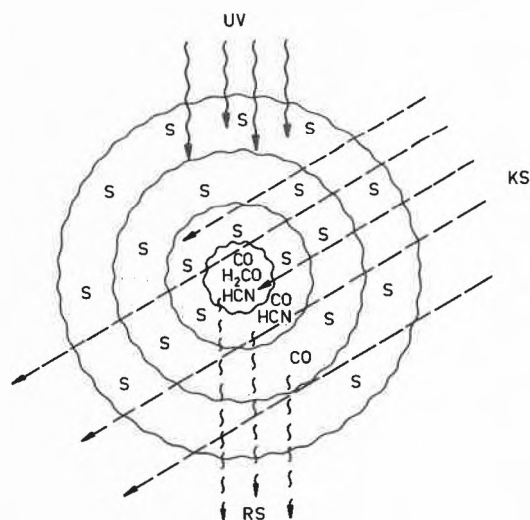


Abb. 4: Modell einer Staub-Gaswolke:

- UV = ultraviolette Strahlung
- KS = kosmische Strahlung
- RS = Radiostrahlung
- S = Staubpartikel
- CO = Kohlenmonoxid; HCN = Blausäure
- H<sub>2</sub>CO = Formaldehyd

Dieses Bild sagt aber nicht viel über die Entstehung dieser Moleküle aus. Die beste Erklärung liegt in der Annahme, dass kosmische Strahlung, vor allem in Form von 100 MeV Protonen, bis in die tiefsten Schichten der Staub-Gaswolken dringen kann und dort die Synthese der Moleküle auslöst.

11. Wozu ist diese Forschung gut?

Dies ist eine berechtigte Frage. Zuerst gibt sie ein neues Bild des Universums, in welchem neben den

nuklearen Prozessen in Sternen auch sehr häufig chemische Prozesse stattfinden.

Zweitens erlaubt sie die Bewegung der Materie in der Nähe des Zentrums unserer Galaxis zu untersuchen. Die Doppler-Verschiebung der Spektrallinien der Radiostrahlung der Moleküle zeigt eine grosse Geschwindigkeit der Staub-Gaswolken bis etwa  $200 \text{ km s}^{-1}$  an, was den Verdacht auf eine Explosion vor ein paar Millionen Jahren nahelegt.

Drittens erlaubt sie, das Spektrum der Hintergrundstrahlung, des Reliktes aus dem Urknall, besser zu untersuchen.

Viertens vertieft sie unsere Kenntnisse über «exotische», hier auf der Erde nur sehr schwer zu beobachtende Moleküle, Ionen und Radikale.

Fünftens vertieft sie die Hypothese über die Entstehung von planetaren Systemen, weil es heute keinen Zweifel gibt, dass die kalten Staub-Gaswolken mit einer Masse von Tausenden von Sonnenmassen gegenüber der Gravitations schrumpfung instabil sind, nach ein paar Millionen Jahren zu schrumpfen beginnen und dann neue Protosterne mit neuen Planetensystemen formieren.

Man sollte aber auch sagen, wozu sich diese Forschungsergebnisse nicht eignen. Die Forscher, welche sich mit der Entstehung des Lebens auf diesem Planeten beschäftigen und schon lange vorausgesagt haben, dass die Natur in spontanen Prozessen eine Menge von sogenannten «organischen Molekülen» produziert, könnten jetzt triumphieren. In den Staub-Gaswolken mit ihren zahlreichen «organischen Molekülen» haben manche von ihnen den Anfang des Lebens gesehen. Nachdem es klargeworden war, dass diese Staub-Gaswolken eine Stufe auf der Entstehung der Planetensysteme sind, wurde behauptet, dass jeder Planet schon von Anfang an ein Geschenk in Form von zahlreichen

«organischen Molekülen» mitbekommt. Aber die Wahrheit scheint komplizierter zu sein.

Wenn aus der Staub-Gaswolke der zentralen Protosterne und die kalten Planetosimalen (kalte Körper von etwa 1 m Durchmesser) entstehen, werden die flüchtigen Komponenten (Wasserstoff, Helium und weitere edle Gase, Wasserstoffverbindungen:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) durch die Planetosimalen nicht festgehalten, sondern verlassen für immer diese Körper. Nur weiter weg von den zentralen Sternen, dort wo die Temperatur genügend niedrig ist, werden diese flüchtigen Wasserstoffverbindungen ausgefroren und verbleiben auf den Planeten.

Auf der Erde aber scheint es so gewesen zu sein, dass die «organischen Moleküle» aus der primären Atmosphäre verloren wurden. Bei der Formierung der Erde und beim stufenweisen Aufheizen entgasten viele Mineralien und schafften damit eine sekundäre Atmosphäre. Hier musste die Natur unter neuen Bedingungen, d. h. bei relativ hohem Druck und hohen Dichten (die Werte sind mehrere Milliarden mal grösser als die in den Staub-Gaswolken), unter dem Einfluss der Ultraviolettstrahlung der Sonne und unter dem Schutz des flüssigen Wassers noch einmal den Weg der spontanen Synthese der organischen Moleküle gehen –, den Weg der schliesslich zur Entstehung des Lebens führte.

#### Literatur (nur Übersichtsartikel)

- C. Sagan*: Interstellar Organic Chemistry, *Nature* 238 (1972) 77.  
*L. E. Snyder*: Chemistry between the stars in "the emerging universe", Ed. *W. C. Saslaw*, University Press, Virginia 1972.  
*P. M. Solomon*: Interstellar molecules, *Physics Today* 3 (1973) 32.  
*S. Drapatz*: Das interstellare Medium, *Physik in unserer Zeit* 4 (1973) 98.  
*E. E. Salpeter*: Dying stars and reborn dust, *Rev. Mod. Phys.* 46, (1974) 433.  
*E. Herbst* und *W. Klemperer*: The formation of interstellar molecules, *Physics Today* 6 (1976) 32.

## 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.

### L'anion fluorure comme base en synthèse organique: méthylation des cycloalcanediols-1,2 par le dichlorométhane; nouvelle méthode de préparation des diméthylène-2,3 norbornanes\*

Jean-Pierre Hagenbuch et Pierre Vogel\*\*

Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne

#### Abstract

1,2-cycloalcanediols heated in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$  (or DMSO) containing an excess of CsF furnish the corresponding 1,3-dioxolanes

when the hydroxyl groups are in a cis-eclipsed conformation. This technique can be applied to sensitive diols (e. g. 5,6-dimethylidene-exo,exo-2,3-norbornanediol) that are not catechols. Double elimination of HCl from 2,3-bis(chloromethyl)-norbornanes occurs in the same conditions, thus uncovering a new method of preparation of 2,3-dimethylidene-norbornanes in mild conditions. Methylation of 1,2-diols can be carried out by  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KOH}$

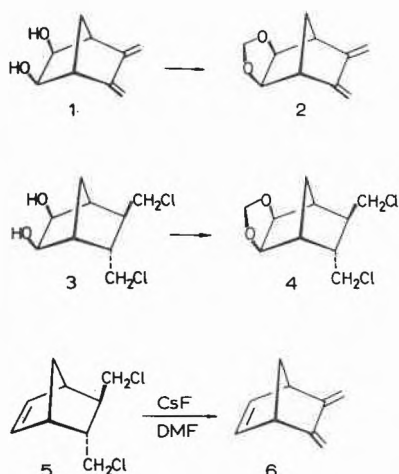
\* Reçu le 14. février, 1977

\*\* Prof. Pierre Vogel, Institut de Chimie Organique de l'Université, 2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne

phase transfer catalyst; in these conditions the elimination of HCl from trans-5,6-bis(chloromethyl)-exo,exo-2,3-norbornane-diol does not occur.

La préparation des dioxolanes-1,3 à partir de cis-diols-1,2 peut suivre deux voies générales: la première consiste à condenser en milieu acide les diols sur la formaldéhyde [1], la deuxième transforme les diols en dialcoolates correspondants qui substituent ensuite un dihalogénométhane [2]. Ces deux méthodes ne conviennent pas aux diols possédant d'autres fonctions les rendant sensibles aux bases ou acides forts. Récemment, Miller et coll. [3] ont montré que la méthylation des catéchols pouvait être accomplie avec le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans la diméthylformamide (DMF) à  $110^\circ$  en présence d'un excès de CsF ou de KF. Cette méthode a l'avantage d'engager des réactifs relativement doux; elle exploite la basicité de l'anion fluorure et la stabilité des liaisons H-F dans l'anion  $\text{HF}_2^-$  [4]. Nous avons observé que l'exo,exo-méthylènedioxy-2,3 diméthylidène-5,6 norbornane **2**, composé très sensible aux acides à cause des groupements diènes exocycliques, peut être obtenue avec un rendement de 80-90% par chauffage à  $110^\circ$  du diol **1** [5] en solution à 5% dans la DMF anhydre contenant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 fois en excès) et CsF (6 fois en excès) pendant 18 h. Cette observation ouvre une extension intéressante de la méthode selon Miller à la méthylation des diols-1,2 qui ne sont pas des catéchols. Dans les mêmes conditions nous avons observé que les cis et trans-cyclohexanediols-1,2 ne fournissaient pas les dioxolanes-1,3 correspondants. Par conséquent, il apparaît que cette méthode de méthylation soit très sensible à la conformation des cycloalcanediols-1,2.

Le trans-bis(chlorométhyl)-5,6 exo,exo-norbornane-diol-2,3 (**3**) traité dans les mêmes conditions ne fournit pas le dioxolane **4**, le diènediol **1** étant formé rapidement (2 h. à  $110^\circ$ ; 0.024 M dans DMF ou DMSO anhydre contenant 0.12 M de CsF anh.). Cette observation pose une autre limitation à la méthode de méthylation selon Miller. Elle dévoile cependant une nouvelle méthode de double élimination de HCl pour

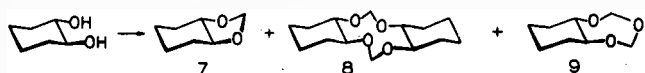


la préparation des dérivés des diméthylène-2,3 norbornanes. Cette méthode particulièrement douce peut donc remplacer les méthodes classiques d'élimination qui traitent **3** dans un excès de KOH/EtOH (ébullition; 80 h. [5]) ou dans le DMSO contenant un excès de t-butOK [6].

Les éliminations de HBr ou de HI par des halogénures alcalins ou d'ammoniums quaternaires sont des réactions bien connues [7]. La double élimination de HCl fournissant des diènes conjugués exocycliques dans les mêmes conditions l'est moins. La généralisation de la méthode d'élimination de HCl par le CsF dans la DMF a été testée avec le trans-bis(chlorométhyl)-5,6 norbornène-2 (**5**) [8] qui est attendu fournir le triène **6**, une molécule plus tendue que les diènes **1** et **2** à cause de la double liaison endocyclique en  $\text{C}_2$ . Nous avons trouvé que le triène **6** est formé quantitativement par chauffage de **5** (1 mmol) à  $110^\circ$  pendant 23 h. dans la DMF (3 ml) contenant de CsF anh. en suspension (6 mmol). Dans les mêmes conditions de température et de concentrations, nous n'avons pas constaté de réaction d'élimination en remplaçant le CsF par du CsCl anh., du KF anh., ou du  $\text{MgF}_2$  anh. [9]. Ces observations suggèrent que l'anion fluorure n'est pas le seul responsable de l'élimination facile de HCl; le cation  $\text{Cs}^+$  intervient aussi, peut-être parce qu'il favorise plus la formation de paires d'ions libres que les autres cations de rayons ioniques plus petits [10]. Cette hypothèse semble être confirmée par l'observation suivante: en ajoutant de l'éther «18-crown-6» (6 éq.) au mélange contenant 6 éq. de KF, l'élimination devient presque aussi rapide ( $\sim 0.5$  fois) que dans les conditions utilisant le CsF. Le rendement isolé de **10** est cependant moins bon ( $\leq 60\%$ ).

La méthylation par le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans la DMF ou le DMSO contenant du CsF est donc applicable aux diols-1,2 qui ne sont pas des catéchols. Cette méthode n'est cependant pas utilisable avec des composés qui peuvent éliminer en milieu basique. Afin de contourner cet inconvénient, nous avons examiné la possibilité d'utiliser la catalyse de transfert de phase [11]. Nous avons observé que le diol-diène **1** fournit le dioxolane **2** (64-80%) [12a] dans les conditions de Dehmlow [11a]. La réaction marche également bien en utilisant une solution de NaOH à 40% au lieu de KOH en poudre (1 mmol de **1** dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 50 ml de NaOH à 40%, 0.1 mmol de chlorure de benzyltriéthylammonium, 12 h.,  $25^\circ\text{C}$ ). Dans ces conditions, la méthylation du dérivé dichloré **3** fournit le dioxolane **4** [12c] avec un rendement isolé de 84%, aucun produit d'élimination de HCl n'étant observé. Ce résultat contraste avec l'élimination facile de HCl dans la DMF ou le DMSO contenant du CsF.

Le trans-cyclohexanediol-1,2 traité dans les conditions ci-dessus (0.1 M dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , excès de KOH ou NaOH à 40% dans l'eau, 0.02 M de CTP, 3 j.,  $25^\circ\text{C}$ ) fournit un mélange constitué de dioxolane **7** (20%) et d'autres produits plus lourds tels que le tétraoxa-



cyclodécane **8** et le trioxacycloheptane **9**. Les rendements obtenus pour **7** sont comparables à ceux reportés par Brimacombe [2a]. Les cis et trans-cyclohexane-diols-1,3 conduisent à la formation de produits plus lourds que les dioxannes-1,3 attendus par condensation sur le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Remerciements: Nous exprimons nos vifs remerciements au Prof. Dr. H. Dahn et au Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Projet No 2.446-0.75) pour leur soutien financier.

#### Référence bibliographiques et remarques

- 1 A. N. de Belder: Adv. Carbohydrate Chem. 20 (1975) 219.
- 2a J. S. Brimacombe, A. B. Foster, B. D. Jones et J. J. Willard: J. Chem. Soc. (C), 2404 (1967);
- 2b W. Bonthron et J. W. Cornforth: ibid. 1202 (1969);
- 2c S. Cabiddu, A. Maccioni et M. Secci: Synthesis, 797 (1976).
- 3 J. H. Clark, H. L. Holland et J. M. Miller: Tetrahedron Letters, 3361 (1976).
- 4 J. A. A. Ketelaar: Rec. trav. chim. Pays-Bas, 60 (1941) 523; T. C. Waddington: Trans. Faraday Soc., 54 (1958) 25; P. A. Kollman et L. C. Allen: Chem. Rev., 72 (1972) 283.
- 5 A. Chollet, C. Mahaim, C. Foetisch, M. Hardy et P. Vogel: Helv. Chim. Acta, 60 (1977) 59.
- 6 Un rendement isolé de 80% en **2** est obtenu par traitement de **4** dans DMSO/*t*-butOK, 24 h. à 25°C.
- 7 A. J. Parker: Quarterly Reviews, 183 (1962); J. F. Normant et H. Deshayes: Bull. Soc. Chim. France, 2455 (1967);

- J. Hayami, N. Ono et A. Kaji: Bull. Chem. Soc. Japan, 44 (1971) 1628;  
 M. Schlosser: Houben Weyl, «Methoden der Organischen Chemie», Band 5/1b, p. 164, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1972;  
 F. Naso et L. Ronzini: J. Chem. Soc. Perkin I (1974) 340.
- 8 M. A. P. Bowe, R. G. J. Miller, J. B. Rose et G. G. M. Wood: J. Chem. Soc., 1541 (1960).
  - 9 Les solubilités de ces sels dans la DMF à 110° sont comparables (CsF: ~0.007 M; CsCl: ~0.03 M; KF: ~0.04 M;  $\text{MgF}_2$ : ~0.009 M).
  - 10 W. R. Davidson et P. Kebarle: J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 6125.
  - 11a E. V. Dehmlow et J. Schmidt: Tetrahedron Letters, 95 (1976);
  - 11b A. P. Bashall et J. F. Collins: ibid., 3489 (1975).
  - 12a Caractéristiques: diène **2**: liquide incolore; -IR (film): 3000, 2950, 1170, 1090, 1000, 970  $\text{cm}^{-1}$ ; -UV (gaz): 239 nm;  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.3 (s, 2H); 5.0 (s, 3H); 4.6 (s, 1H); 4.0 (s él., 2H); 2.9 (s él., 2H); 1.5-0.5 (m, 2H); -SM (70 eV)  $m/e^+$ : 164 (26), 135 (39), 133 (20), 118 (52), 117 (24), 105 (74), 92 (24), 91 (100), 79 (35), 78 (24), 77 (24).
  - 12b Adduit de **2** avec le tétracyanoéthylène: PF: 259-261° ( $\text{CHCl}_3\text{-CCl}_4$ ); -SM (70 eV)  $m/e^+$ : 292 (0.5), 263 (0.8), 233 (2.3), 72 (100); microanalyse: 65.89% C, 4.35% H (calculé: 65.75% C, 4.13% H).
  - 12c dioxolanne **4**: liquide incolore; -IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2840, 1450, 1300, 1160, 1080, 970  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.1 (s, 1H); 4.6 (s, 1H); 4.2 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H); 3.9 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H); 3.6 (m, 4H); 2.6 (s él., 1H); 2.4 (s él., 1H); 2.0-1.0 (m, 4H); -SM (70 eV)  $m/e^+$ : 237 (7.4), 235 (11), 208 (3.9), 206 (5.4), 190 (4), 178 (5.5), 176 (7), 154 (4), 147 (9), 143 (5), 141 (8), 127 (5.6), 73 (100).

## Thermolyse des 1:1-Adduktes aus «Münchnon» und Cyclopentadienchinon\*

Josef Lukáč, Heinz Heimgartner\*\* und Hans Schmid\*\*\*

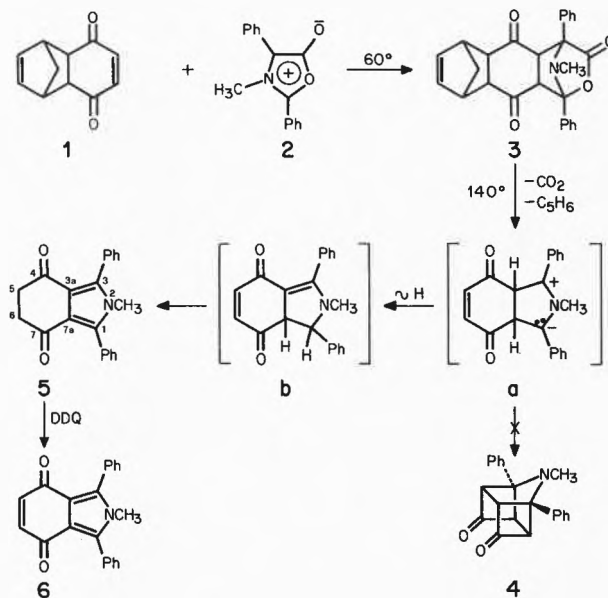
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

#### Abstract

The thermolysis of the 1:1-cycloadduct **3**, synthesized by the addition of cyclopentadienone (**1**) and 3-methyl-2,4-diphenyl-5-oxazolone (**2**), yields 5,6-dihydro-2-methyl-1,3-diphenyl-2H-isindol-4,7-dione (**5**) and not the tetracyclic diketone **4** (cf. [2]). The structure of **5** is elucidated by spectral data and by dehydrogenation to the 2H-isindole-4,7-dione **6**.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über intramolekulare Cycloadditionen mesoionischer Verbindungen (vgl. [1]) interessierten wir uns auch für die kürzlich von Myers et al. [2] beschriebene Umsetzung von 3-Methyl-2,4-diphenyl-5-oxazolone (**2**, «Münchnon») mit dem Cyclopentadienchinon **1** und die thermische Zersetzung des 1:1-Cycloadduktes der Formel **3** (Schema). Dem bei der Erhitzung von **3** in siedendem Xylol (2 Std.) erhaltenen Produkt der Summenformel  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ , das in roten Kristallen vom Smp. 224-227° anfiel, schrieben die Autoren die Struktur des tetra-

cyclischen Diketons **4** zu [2]. Sowohl das IR-Spektrum (Nujol) mit einer Carbonylbande bei  $1665\text{ cm}^{-1}$ , als auch das UV-Spektrum (Äthanol) mit der langwellig-



\* Eingegangen am 19. Februar 1977

\*\* Korrespondenzadresse: Dr. H. Heimgartner, Organisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

\*\*\* Prof. Hans Schmid ist am 19. Dezember 1976 verstorben.

sten Absorption bei 308 nm ( $\epsilon = 10400$ ) können jedoch mit der vorgeschlagenen Struktur nicht in Einklang gebracht werden.

Bei der Nacharbeitung der Reaktion erhielten wir das 1:1-Addukt **3** (Smp. 165–166°) in einer Ausbeute von 70%<sup>1</sup>. Die Thermolyse in siedendem Xylol lieferte ein oranges kristallines Produkt ( $C_{21}H_{17}NO_2$ , 74%) vom Smp. 222–223°, dessen UV-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrum mit den in der Literatur [2] beschriebenen Daten übereinstimmen. Das IR-Spektrum zeigte eine intensive Bande bei 1675 (KBr) bzw. 1674  $cm^{-1}$  ( $CHCl_3$ ), was für das Vorliegen einer aromatisch konjugierten Carbonylgruppe spricht (vgl. [3]). Im Protonen-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ )<sup>2</sup> traten neben den Signalen für die aromatischen C-Atome Signale bei 192,3 (konj. C=O), 129,7 [C(3a), C(7a)], 119,5 [C(1), C(3)], 39,4 [C(5), C(6)] und 33,2 (NCH<sub>3</sub>) auf. Die Verbindung **4** dürfte jedoch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum neben den aromatischen C-Atomen nur vier Arten von C-Atomen aufweisen, wobei man für die vier zu den Carbonylgruppen  $\alpha$ -ständigen C-Atome eine chemische Verschiebung von ca. 23 ppm erwarten würde (vgl. [4]). Zudem absorbiert die Carbonylgruppe (192,3) für ein 4-Ringketon bei zu hohem Feld (typischer Bereich um 208 ppm [4]).

Die aufgrund der voranstehenden spektralen Daten von uns vorgeschlagene Struktur des 5,6-Dihydro-2-methyl-1,3-diphenyl-2H-isoindol-4,7-dions (**5**) wurde durch die Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) in siedendem Dioxan zu 2-Methyl-1,3-diphenyl-2H-isoindol-4,7-dion (**6**, rote Kristalle vom Smp. 185–186°, Ausbeute 99%) bewiesen. Im UV-Spektrum (Cyclohexan) weist **6** die typische langwellige Bande bei 392 nm ( $\epsilon = 4400$ ) mit Schultern bei 433 (2400), 408 (3800) und 375 (3800) und zwei intensivere Banden bei 280,5 (14200) und 232 nm (24000) auf (vgl. [5]). In Äthanol liegen die langwellige (unstrukturierte) Absorptionsbande bei 413 nm (4500), die kurzwelligen bei 276,5 (12800) und 229 nm (25500).

<sup>1</sup> Alle beschriebenen Verbindungen wiesen korrekte Elementaranalysen für C, H und N auf ( $\pm 0,3\%$ ).

<sup>2</sup> <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm).

Das IR-Spektrum (KBr) weist eine intensive Bande bei 1642  $cm^{-1}$  mit Schultern bei 1655 und 1650  $cm^{-1}$  auf (vgl. [5, 6]); in Chloroform erscheint die Carbonylbande bei 1658 mit einer Schulter bei 1665  $cm^{-1}$ . Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ )<sup>3</sup> absorbieren die aromatischen Protonen als Singulett bei 7,46, die olefinischen H–C(5) und H–C(6) als Singulett bei 6,56 und die N-Methylgruppe bei 3,30 ppm (vgl. [5]); das Massenspektrum (70 eV) zeigt Pike bei 313 ( $M^+$ , 100), 312 (68), 284 (9), 256 (5), 155,5 (8) und 118 ( $C_6H_5CNCH_3^+$ , 14). Die Verbindung **6** wurde auch auf unabhängigem Wege durch N-Methylierung ( $CH_3I$ , Aceton/ $K_2CO_3$ ) von 1,3-Diphenyl-2H-isoindol-4,7-dion [5] erhalten (96% Ausbeute).

Aufgrund der vorliegenden Daten ist die Struktur **5** für das Thermolyseprodukt des 1:1-Adduktes **3** gesichert<sup>4</sup>. Seine Bildung kann via eine Sequenz von  $CO_2$ -Abspaltung, Retro-Diels-Alder-Reaktion und Enolisierungen erklärt werden (Schema).

Wir danken Herrn M. Lehni für experimentelle Mitarbeit und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

#### Literaturverzeichnis

- 1 H. Meier, H. Heimgartner und H. Schmid: Helv., im Druck.
- 2 J. A. Myers, W. W. Wilkerson und S. L. Council: J. org. Chemistry 40 (1975) 2875.
- 3 K. Dietliker, P. Gilgen, H. Heimgartner und H. Schmid: Helv. 59 (1976) 2074; A. Padwa, E. Chen und A. Ku: J. Amer. chem. Soc. 97 (1975) 6484; H. J. Hediger: «Infrarotspektroskopie», Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1971.
- 4 J. T. Clerc, E. Pretsch und S. Sternhell: «<sup>13</sup>C-Kernresonanzspektroskopie», Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1973.
- 5 P. Gilgen, B. Jackson, H.-J. Hansen, H. Heimgartner und H. Schmid: Helv. 57 (1974) 2634.
- 6 E. Müller und W. Dilger: Chem. Ber. 107 (1974) 3946.

<sup>3</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 100 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm).

<sup>4</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben auch H. Matsukubo und H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan 49 (1976) 3333, für das Thermolyseprodukt von **3** die Struktur **5** bewiesen.

## Vortragsreferate

### Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne

17. November 1976

Czesław Strumillo and Stefan Grabowski (The Institute of Chemical Engineering Łódź, Technical University, Poland)

#### The Effect of Free Stream Turbulence on the Momentum, Heat and Mass Transfer During Flow Past Sphere

##### Introduction

One of the most commonly encountered problems in the chemical industry is that of heat and mass transfer from a spherical or cylindrical surface to the fluid flowing past it.

The analysis of the literature data indicates a significant effect of free stream turbulence on momentum, heat and mass transfer. However there are considerable discrepancies in the quantitative estimation of the results. The lack of theoretical solutions makes practical application of the mentioned effect difficult. The problem has begun to be studied intensively only during the last years.

##### The effect of free stream turbulence on macroscopic transport from sphere

The experimental part of the work [1] deals with the quantitative effect of turbulence on heat transfer by the flow of an air

stream past the single sphere. Heated metallic spheres of 59.6 and 41.4 mm diameter, placed in a vertical wind tunnel, were used. The variable parameters varied as follows:  
 Reynolds number:  $Re = 3 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^4$ , level of turbulence:  $\varepsilon = 3-24\%$  and dimensionless scale of turbulence:  $L_g/d = 0.07$  to 0.75.

The number  $\beta$  proposed by Moscicka [2] for the flow in the pipe was found suitable for the correlation of macroscopic heat transfer data for a sphere. On the basis of the statistical analysis the results of the experiments were correlated by the dimensionless equation

$$Nu = 0.142 Re^{0.6} Pr^{0.33} \beta_d^{-0.16} \quad (1)$$

The greatest effect of free turbulence on macroscopic heat transfer from the sphere was about 60%.

This experimental confirmation of the turbulence effect has shown the necessity of further analysis of component phenomena which create the whole intensification effect. This work is the first stage of the above analysis and is limited to laminar boundary layer formed on the forward sphere part.

*The formulation of mathematical model*

The theoretical works which deal with heat or mass transfer in the front stagnation point of a cylinder [3, 4], a sphere [4] and a plate normal to the flow direction (Hiemenz' classical problem) [5] were the starting point to the investigations presented in this paper.

For the externally disturbed laminar boundary layer the flow on the front sphere part, for Reynolds numbers higher than a certain critical value, can be described by the system of differential equations analogous to that for a turbulent boundary layer. The basic difference lies in the method of turbulence model formulation.

Assuming the system of coordinates as in [4], a differential equation of continuity, momentum, heat and mass transfer can be presented in the form accepted in the literature [6]. The fluid velocity on the external border of the boundary layer was assumed according to experimental data proposed by Newman and others [7]:

$$\frac{U_1}{U_\infty} = 2.66 \cdot \frac{x}{d} - 0.515 \left(\frac{x}{d}\right)^3 \quad \text{for } \varphi = 0 \div 40^\circ \quad (2)$$

The system of differential equations was extended by the turbulence model elaborated in this work. The model is based on the hypothesis of damping mechanism similarity in externally disturbed laminar boundary layers and viscous turbulent sublayers. The final form of the model is:

$$v_\varepsilon = k \cdot U_\infty \cdot \varepsilon \cdot y \cdot DF \quad (3)$$

After analysis of various damping factors [8-10] in the present work the own form of this parameter was proposed:

$$DF = 1 - \exp\left(\frac{-\eta}{6}\right) \quad (4)$$

In addition, by solving the model,  $T_w = \text{const}$ , constant physical properties and  $Pr_\varepsilon \approx Sc_\varepsilon \approx 0.8$  [10] were assumed.

*Solutions and discussion of the results*

The mentioned above differential equations system was solved numerically. The solution method applied in this work is the modification of finite-difference method. In the boundary layer region the variable-grid system proposed by [9] was assumed. A zero velocity distribution as proposed by Froessling [6] was accepted.

On Fig. 1, 2, 3 and 4 the results of this work and the comparison with others data is presented.

On the basis of the sufficient consistency of theoretical analysis presented in this work with experimental data, the proposed model enabled us to analyse the velocity, temperature and concentration profiles. The numerically obtained temperature profile explains the experimentally obtained effect of heat transfer in-

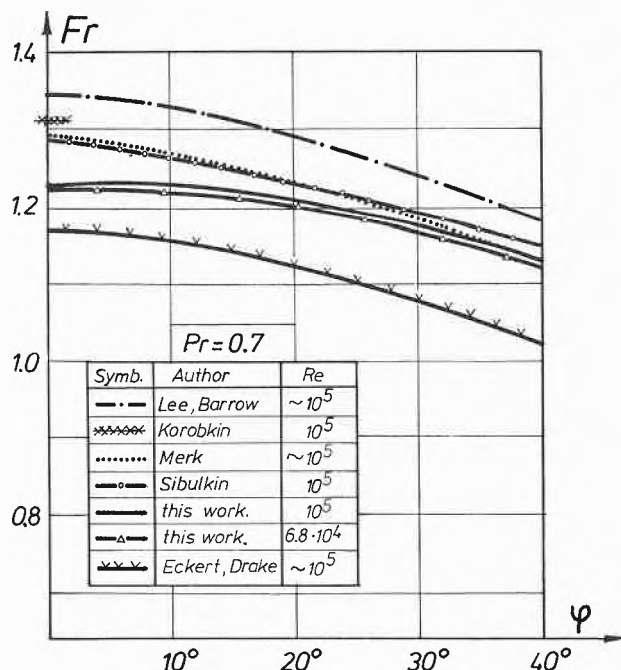


Fig. 1: The comparison of the results obtained in this work with other theoretical solutions for  $\varepsilon = 0\%$ .

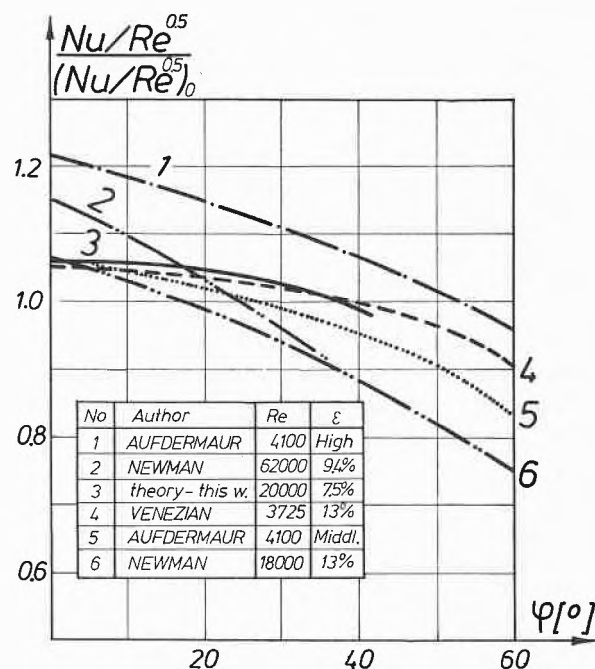


Fig. 2: The comparison of some experimental results collected by Newman and others [7] with numerical solution obtained in this work.

tensification and the increase of boundary layer thickness with the increase of  $\varepsilon$  [11].

The presented observations are only an example of a full analysis of the obtained results which will be the subject of further publications.

*Symbols*

- $d$  sphere diameter [m]
- $k$  constant in the turbulence model [-]
- $u, v$  velocities components in x, y directions [m/s]

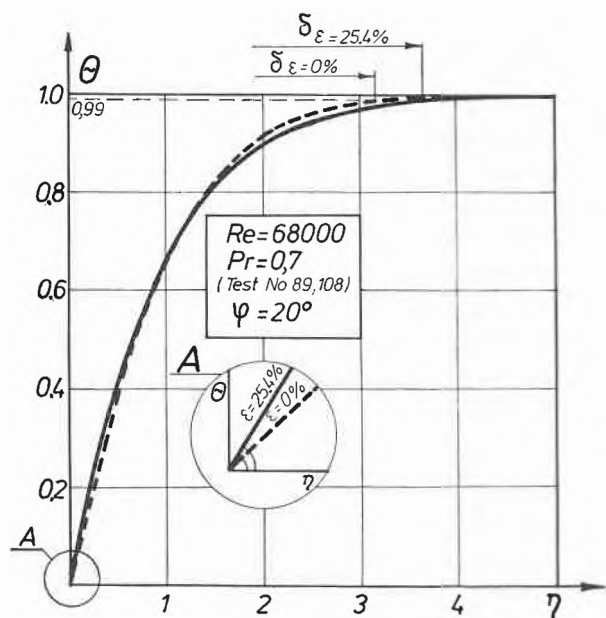


Fig. 3: Effect of turbulence on temperature profiles.

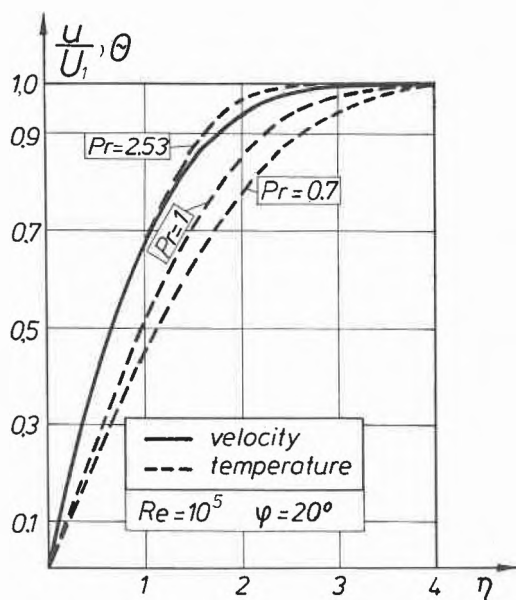


Fig. 4: Effect of Prandtl number on the relation between temperature and velocity profiles.

$L_g$  integral scale of turbulence [m]  
 $U_\infty$  velocity in the free stream [m/s]  
 $U_1$  velocity at a position immediately outside the boundary layer [m/s]

$\beta_d = \varepsilon^2 \frac{L_g}{d}$  turbulence parameter [-]

$\delta$  thickness of boundary layer [m]

$\varepsilon$  level of turbulence [-]

$\varphi$  attack angle [°]

$\nu_e$  eddy viscosity [m<sup>2</sup>/s]

$\eta$  Froessling parameter def. in [6]

$\theta$  dimensionless temperature or concentration [-]

#### References

- 1 C. Strumillo, A. Markowski and S. Grabowski: *Inz. Chem. V* (1975) 373.

- 2 I. Moscicka: *Chem. Stosowana I* (1970) 85.
- 3 L. Kayalar: *Forsch. Ing. Wes.* 35 (1969) 157.
- 4 T. R. Galloway: *AIChE J.* 19 (1973) 608.
- 5 I. A. Bielow and W. S. Tierpigoriev: *Inz. Fiz. Zurn.* 17 (1969) 1106.
- 6 H. Schlichting: *Grenzschichttheorie*, Braun, Karlsruhe, 1951.
- 7 L. B. Newman, E. M. Sparrow and E. R. G. Eckert: *Pap. ASME, NHT-8*, 8 (1971).
- 8 B. E. Laudner and C. H. Priddin: *Int. J. Heat Mass Tr.* 16 (1973) 700.
- 9 T. Cebeci, A. M. O. Smith and G. Mosinskis: *Tr. ASME, J. Heat Tr.* 92 (1970) 133.
- 10 A. Zukauskas and A. Szlanczjauskas: *Tieplofizika t. V*, Vilnius (1973).
- 11 E. P. Dyban and J. R. Epik: *Heat-Tr.-Soviet Res.* 6 (1974) 159.

#### Biochemische Vereinigung Bern

15. Dezember 1976

Albert M. Bobst (Department of Chemistry, Division of Biochemistry, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio 45221, USA)

#### A Spin Probe Approach for Characterizing Molecular Associations in Biological Systems

The feasibility of studying various properties of biological systems by the spin label technique has been clearly demonstrated for the past ten years and a series of important results were obtained by this approach. Since much has already been reported about the application of spin probes in the area of membranes and enzymes (for a review see [1]), this presentation shall deal with results obtained with spin probes and nucleic acids, an area of great interest to this laboratory.

For the past several years we have systematically investigated the potential of using spin labeled nucleic acids to characterize conformational transitions of nucleic acids, nucleic acid—nucleic acid and nucleic acid—protein interactions by electron spin resonance spectroscopy (ESR). We were among the first to show that valuable information can be obtained with spin probes covalently linked to nucleic acids about conformational properties as well as association characteristics of nucleic acids in complex biological systems. Because of the known difficulty of achieving site specific chemical modifications of nucleic acids in general, the spin label experiments were designed such that meaningful information could be obtained with probes which were not site specifically attached to the nucleic acid matrix ("first generation spin labeled nucleic acids"). We hypothesized that provided the probes are allowed to tumble in the "motionally narrowing region" [2] it is not essential to achieve site specific labeling of nucleic acids for analyzing their characteristics as a function of pH or temperature or to follow their interaction with various biological systems. Namely, the probe cannot be very sensitive to detailed structural features of its environment in that motion range, e.g. different attachment sites should give similar ESR lineshapes. Upon a conformational transition or a complex formation the covalently linked probe should undergo a different average motion giving rise to a new ESR spectrum. We showed that the experimental ESR spectra of single and double stranded spin labeled polynucleotides differ significantly from each other [3] and can be computer simulated [4] by making use of the general formalism developed by Freed [5] for calculating tumbling times of nitroxide radicals undergoing axially symmetric reorientation. For instance, the ESR spectra of spin labeled  $(dU\beta)_n$  can be simulated by assuming an isotropic reorientation with a  $T_R = 3.5 \times 10^{-10}$  sec, whereas an axially symmetric reorientation with  $T_{R\parallel} = 6.3 \times 10^{-10}$  and  $T_{R\perp} = 22.1 \times 10^{-10}$  sec was determined for the probes bound to the spin labeled  $(dU\beta)_n \cdot (A)_n$  duplex [4].

Recently we corroborated some of our previous conclusions, which were based on data with the "first generation spin labeled nucleic acids" with a novel spin labeled nucleic acid containing a random distribution of spin probes in site specific positions of the nucleic acid matrix ("second generation spin labeled nucleic acids"). Such site specificity was achieved by succeeding to enzymatically incorporate ppRUGT into  $(U)_n$  [6]. To our knowledge this is the first time that spin probes have been incorporated by means of enzymatic polymerization to yield site specifically spin labeled biopolymers.

In the pioneering work of *McConnel* and *Ohnishi* [7] radical ions of chlorpromazine were incorporated non-covalently into DNA. Subsequently *Smith* and *Yamane* [8] obtained covalent incorporation of a five-membered nitroxide radical into various nucleic acids and established that pH dependent conformational transitions were reflected in the mobility of the nitroxide probes. We established with the aid of a six-membered nitroxide radical that pH as well as temperature dependent conformational transitions can be analyzed in great detail by ESR and actually yield more information than for instance optical density spectroscopy. Namely, titrating spin labeled  $(A)_n$  with protons revealed the existence of intermediate acidic  $(A)_n$  states [9] and probing the temperature dependent microstructure of spin labeled  $(U)_n$  gave a  $T_{intermed.}^{SP}$  [10]. Plots of  $\log \tau$  as a function of  $1/T$  also allowed to determine activation energies for the nitroxide probes. It is interesting to note that the activation energy of 8.3 kcal/mole determined for spin probe motion on  $(A)_n$  by ESR [3] is very similar to that measured by *Akasaka* by FT NMR for the internal motion of the sugar-phosphate backbone and base sugar moiety [11].

Besides establishing that temperature or pH dependent subtle conformational changes of the spin labeled nucleic acid microstructure can be detected by ESR, we have shown at various occasions that spin bio-assays with nucleic acids can yield valuable information about complex biological systems. Two characteristic examples are being discussed here, one dealing with the detection and quantitation of  $(A)_n$  tracts in a eukaryotic messenger RNA [4], and the other one demonstrating the possibility of determining the relative affinity of nucleic acid binding proteins to various nucleic acids [12].

$(A)_n$  tract measurements are possible with spin labeled  $(U)_n$  or  $(dUff)_n$  for the following reasons: First,  $(A)_n$  forms a well-defined complex with either  $(U)_n$  or  $(dUff)_n$  and second, the  $(A)_n$  tail has properties of a single-stranded  $(A)_n$ , e.g. does not interact strongly, if at all, with other regions of the RNA molecule. The latter was directly demonstrated by circular dichroism (CD) for rabbit globin mRNA [13], of which 20% or less did not bind to oligo  $(dT)$  cellulose. The CD value for the  $(A)_n$  size was corroborated by gel electrophoresis [14], and therefore it is interesting to note that we observed with the spin bioassay systematically less  $(A)_n$ . It seems likely that a steric constraint effect is responsible for a systematic error in determining an average  $(A)_n$  content by the spin bioassay hybridization approach —this observation should also apply to hybridization results obtained with radioactively labeled  $(U)_n$ . Thus, hybridization studies should be analyzed with caution when used for average size determination of nucleic acid stretches. However, once the systematic error is known the messenger RNA concentration can be directly determined by ESR.

The affinity of the nucleic acid unwinding protein P32 for various nucleic acids was measured by observing displacement reactions with spin labeled nucleic acids of the "first" as well as "second" generation. Based on such observations we clearly established that there must be a significant difference in the binding constants of most of the P32-spin labeled nucleic acid complexes studied [12]. It became also apparent that DNA single strands are not necessarily favored for preferential binding by P32. The detection of a definite degree of nucleic acid specificity was unexpected since it was generally assumed that unwinding proteins belong to the class of "non-specific site binding" pro-

teins [15]. In order to verify our unexpected findings obtained with "first generation spin labeled nucleic acids", we repeated displacement reactions with the "second generation spin labeled nucleic acid"  $(U, RUGT)_n$  and were able to corroborate our previous data about the affinity relationship of P32 [6].

Finally, we are also involved in probing with such spin labeled nucleic acids surface properties of mammalian monolayers, especially of systems which are known to produce interferon. We recently reinforced the concept with CD that interferon induction is dependent on the recognition of a particular spatial organization of double-stranded RNA by the cell surface [16].

In summary, the creative potential of using spin labeled nucleic acids for getting specific answers to complex problems in biological systems has been demonstrated. It is expected that the accomplished incorporation of spin probes by means of enzymatic polymerization into biopolymers will further strengthen the approach summarized here.

Autoreferat

#### Literature

- 1 Spin Labeling, Theory and Applications, edited by *L. J. Berliner*: Acad. Press (1976), Chapters 8, 9, 11, 12 und 13.
- 2 *S. A. Goldman, G. V. Bruno, C. F. Polnaszek and J. H. Freed*: *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 716.
- 3 *Y. E. Pan and A. M. Bobst*: *Biopolymers* 12 (1973) 367.
- 4 *A. M. Bobst, T. K. Sinha and Y. C. E. Pan*: *Science* 188 (1975) 153.
- 5 *J. H. Freed, G. V. Bruno and C. F. Polnaszek*: *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3385.
- 6 *A. M. Bobst and P. F. Torrence*: in preparation.
- 7 *S. Ohnishi and H. M. McConnel*: *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 2293.
- 8 *I. Smith and T. Yamane*: *Proc. Natl. Acad. Sci.* 58 (1967) 884.
- 9 *A. M. Bobst*: *Biopolymers* 11 (1972) 1421.
- 10 *Y. E. Pan and A. M. Bobst*: *Biopolymers* 13 (1974) 1079.
- 11 *K. Akasaka*: *Biopolymers* 13 (1974) 2273.
- 12 *A. M. Bobst and Y. E. Pan*: *Biochem. and Biophys. Res. Comm.* 67 (1975) 562.
- 13 *A. M. Bobst, Y. E. Pan and D. J. Phillips*: *Biochemistry* 13 (1974) 2129.
- 14 *A. E. Sippel, J. G. Stavrianopoulos, G. Schutz and P. Feigelson*: *Proc. Natl. Acad. Sci.* 71 (1974) 4635.
- 15 *J. D. McGhee and P. H. von Hippel*: *J. Mol. Biol.* 89 (1974) 469.
- 16 *A. M. Bobst, P. F. Torrence, S. Kouidou and B. Witkop*: *Proc. Natl. Acad. Sci.* 73 (1976) 3788.

#### Chemische Gesellschaft Zürich

15. Dezember 1976

*A. W. Johnson* (University of Sussex, School of Molecular Sciences, Brighton BN1 9QJ, England)

#### Porphyrins and Related Ring Systems

The cyclopentadienyl anion and the cycloheptatrienyl cation both have long been known to show typically aromatic properties. The object of the present study was to prepare analogous structures in the porphyrin series, *i.e.*, the anion of corrole and the cation of homoporphyrin\*. Corroles have been prepared by three methods (i) by cyclisation of an ammoniacal solution of a 1,19-di-unsubstituted biladiene-ac either by irradiation with visible light or by gentle warming in presence of a transition metal salt, (ii) by condensation of a 5,5'-diformyldipyrromethane with a dipyrromethane-5,5'-dicarboxylic acid in presence of a cobalt salt which acts as a template, (iii) elimination of sulphur from a thiaporphyrin by warming in presence of triphenylphosphine. The analogue of corrole in the 22  $\pi$  series is sapphyrin

\* This name has been previously to denote a dihydro form of homoporphyrin (*H. J. Callot and T. Tschamber, J. Amer. Chem. Soc.* 97 [1975] 6175; *Tet. Lett.* 1975, 2919).

and substituted sapphyrins have been synthesised by condensation of a tripyrrane with a 5,5'-diformyldipyrromethane. Also related to the corroles are the nickel 1-methyltetrahydrocorrins and the nickel (or cobalt) 1,19-disubstituted tetrahydrocorrins salts, both of which can be prepared by cyclisation of the appropriate biladiene-ac salt in presence of metal ions.

Corrole itself possesses a degree of aromaticity as evidenced by its n.m.r. and visible spectra, although X-ray spectroscopy indicates that ring A shows an appreciable deviation from the plane of the rest of the molecule. The aromatic properties of corroles are appreciably accentuated when they are converted to the anions where the charge is located mainly on the nitrogen atoms as evidenced by mono-N-alkylation products obtained by the action of alkyl halides. Alkylation of nickel corroles also occurs at nitrogen; the products rearrange on heating when the "extra" methyl groups migrated from nitrogen to a  $\beta$ -carbon. The same rearrangement products are obtained by thermolysis of the nickel 1-alkyltetrahydrocorrins.

Addition of a  $C_1$  unit to the porphyrin ring system may occur either intra- or inter-molecularly. Unexpectedly, the action of sulphuric acid on nickel *meso*-hydroxymethyl-octaethylporphyrin caused dimerisation to 1,2-bis(octaethylporphyrinato)ethane by an electron transfer process involving the metal. Reactions of ethyl diazoacetate with metallic porphyrin derivatives have been examined in some detail. Whereas the copper complex of octaethylporphyrin undergoes addition of ethoxycarbonylcarbene at the cross-conjugated double bond, together with a little *meso*-substitution, reaction with the cobalt complex causes insertion of the elements of the carbene into a nitrogen-cobalt bond to give mono- and bis-insertion products.

The structures of these adducts were proved partly by their spectroscopic properties, especially n.m.r., and partly by chemical transformations, *e.g.*, reactions with pyridine, with chromous chloride and with acids. Related reactions of the bis-adducts have also been formulated.

Ring expansion of porphyrins derived from a study by H. Callot of the action of base on a N-ethoxycarbonylmethyl substitution product of nickel tetraphenylporphyrin. A series of rearrangements was observed which led eventually to a nickel homoporphyrin (see footnote). Physical properties, especially X-ray crystallography, indicated that the product was non-planar and non-aromatic. Further work on the homoporphyrins and possible aromatic derivatives is clearly still required.

Summarized by the author

19. Januar 1977

J.-P. Fleury (Laboratoire de Chimie Organique Générale, Ecole Supérieure de Chimie, F-68093 Mulhouse-Cedex)

### Un Nouveau Synthone pour l'Elaboration de liaisons Carbone-Azote et la Synthèse de Pyrazines et de Ptéridines

En vue d'une étude de la réactivité d'azométhines appauvries en électrons nous avons synthétisé une série de dérivés isonitrosomaloniques tosylés **1** [1]. Ces synthones sont facilement accessibles (schéma 1) à partir des diesters, cyanesters ou dinitriles maloniques, le plus réactif parmi eux étant le dérivé dicyané **1a** (en abrégé OTMD; Rdt.: 70%/CH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>; F: 114°).

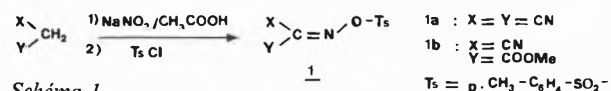


Schéma 1

La réactivité de ces azométhines et plus particulièrement celle de l'OTMD est résumée dans le schéma 2. Nous y ajoutons les commentaires suivants:

- on constate une forte activité diénophile vis-à-vis de diènes acycliques ou cycliques [2]. Régiosélectivité et cis-stéréo-

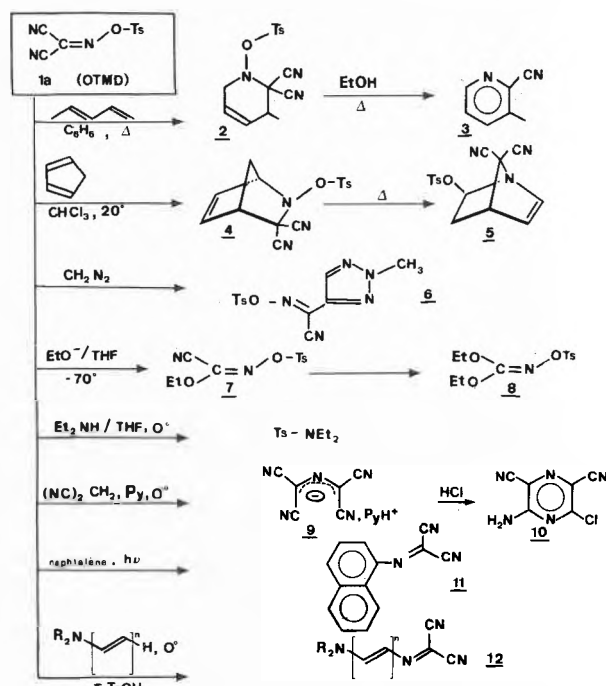


Schéma 2

spécificité (cycloaddition du trans-trans-hexadiène-2,4 par exemple) font penser à un mécanisme concerté. L'aromatization des tétrahydropyridines **2** ouvre une voie d'accès commode à des alcoyl-cyano-2 pyridines du type **3**, alors que les aza-2 norbornènes **4** subissent une transposition en aza-1 norbornène **5** [3]. La cycloaddition du diazométhane s'effectue par contre sur la triple liaison du substituant cyano en position anti, comme le montre la formation du triazole **6** [4].

- un autre type de réaction apparaît avec les réactifs nucléophiles. Ainsi les alcoolates conduisent par une réaction d'addition-élimination sur l'atome de carbone azométhinique aux (tosyl-oximino)-cyanoformates **7** ou -carbonates **8** [5]. Les amines secondaires par contre réagissent sur l'atome de soufre et sont tosylées.
- enfin on remarque une attaque de l'atome d'azote azométhinique avec les nucléophiles carbonés: malodinitrile (formation de tétracyano-aza-2 propénure **9**, qui se cyclise en milieu acide en pyrazine polyfonctionnelle **10**) ou autres composés à méthylènes actifs [6], hydrocarbures aromatiques (naphtalène, anthracène, pyrène), énamines ou polyénamines (formation d'azadiènes ou d'azapolyènes **12**) [7].

Les azapolyènes **12** se distinguent par des propriétés physiques et chimiques remarquables. Par le caractère donneur et accepteur d'électrons des substituants en bout de chaîne, ces polyènes s'apparentent aux mérocyanines ( $\lambda_{max} \sim 450$  nm pour  $n=1$ , 550 nm pour  $n=2$ ,  $\epsilon$  souvent supérieur à  $10^5$ , rotation restreinte autour de la liaison R<sub>2</sub>N-C, isomérisation rapide autour de la double liaison C=C).

Parmi les propriétés chimiques nous mentionnerons plus particulièrement la tautomérisation de certains azadiènes (schéma 3): ainsi

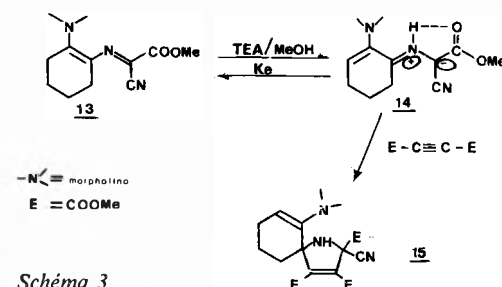


Schéma 3

le cyanester **13** (stable à l'état cristallisé) s'isomérise en milieu méthanolique en présence de triéthylamine [8]. Par spectroscopie UV on mesure à 42°C un rapport **14/13** = 85/15 ( $K_e \sim 5,7$ ). De cette solution méthanolique l'yure d'azométhine **14** est isolé à l'état cristallisé. Sa structure est assurée par ses propriétés spectroscopiques et chimiques (formation de la spiropyrroline **15**).

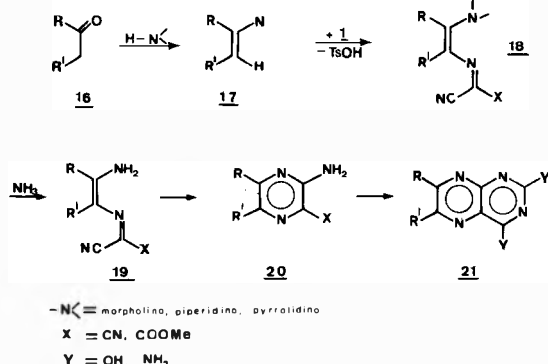


Schéma 4

Une autre propriété essentielle de ces azadiènes est leur réactivité vis-à-vis de nucléophiles azotés: ammoniac, amines primaires et secondaires, dérivés d'hydrazines, etc. Ainsi avec l'ammoniac, (schéma 4) l'azadiène **18** fournit le dérivé transaminé **19**, qui se cyclise en pyrazine **20** [9]. Celle-ci possède à son tour la fonctionnalité nécessaire à la formation, par des méthodes connues, du squelette ptéridine **21**. A partir d'un dérivé carbonylé **16** il est ainsi possible d'accéder en quatre étapes, avec en général d'excellents rendements, à des pyrazines substituées de façon régiospécifique par les substituants R et R' choisis pour le dérivé carbonylé de départ. De façon identique la transamination par des amines primaires fournit des N-alcylpyrazone-imines, pré-curseurs du squelette flavine [10].

D'autres systèmes azotés polycycliques sont obtenus par un choix judicieux de la composante azotée mis en jeu pour la transamination. Autoréfé

#### Bibliographie

- 1 J. M. Biehler, J. Perchais et J. P. Fleury: Bull. Soc. Chim. 1971, p. 2711.
- 2a J. M. Biehler et J. P. Fleury: J. Heterocyclic. Chem. 8 (1971) 431.
- 2b M. Desbois: thèse Strasbourg, 1974.
- 3 J. M. Biehler et J. P. Fleury: Tetrahedron 27 (1971) 3171.
- 4 J. P. Schoeni, D. Clerin, H. Fritz et J. P. Fleury: Bull. Soc. Chim. 1976, 183.
- 5 J. Perchais et J. P. Fleury: Tetrahedron 28 (1972) 2267.
- 6 J. Perchais et J. P. Fleury: Tetrahedron 30 (1974) 999.
- 7 J. P. Schoeni et J. P. Fleury: Tetrahedron 31 (1975) 671.
- 8a J. P. Fleury, J. P. Schoeni, D. Clerin et H. Fritz: Helv. Chim. Acta 58 (1975) 2810.
- 8b H. Fritz, D. Clerin et J. P. Schoeni: Organic Magnetic Resonance 8 (1976) 269.
- 9 M. Lang et J. P. Fleury: Tetrahedron Letters 1974, p. 3967.
- 10 D. Clerin, A. Lacroix et J. P. Fleury: ibid. 1976, p. 2899.

#### Basler Chemische Gesellschaft

27. Januar 1977

Ernest Merian (Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung und Schweizerische Gesellschaft für Umweltschutz, Im Kirsgarten 22, 4106 Therwil)

#### Auswahlkriterien für relevante Umweltforschungsprojekte, insbesondere im Bereiche der Chemie

Nach der Definition des Schweizerischen Wissenschaftsrats soll die Umweltforschung die sachlichen Unterlagen – soweit diese nicht vorhanden sind – zur Abstützung der Umweltpolitik und des Umweltrechts bereitstellen. Die Erhaltung und Verbesserung

der Umweltqualität ist neben dem Wunsch nach Entfaltung (Lebensstil) und neben dem Wunsch nach Sicherheit und Geborgenheit eine wesentliche und heute unbestrittene Rahmenbedingung für die Optimierung der Lebensqualität (Wohlstand). Der Umweltbelastung und der Rohstoffausbeutung sind Grenzen gesetzt, es ist aber häufig heute noch schwierig zu erkennen, wo diese Grenzen liegen. Die Verhältnisse sind komplex und viele Entscheidungsunterlagen sind unsicher oder sogar sich widersprechend. Manchmal kann nicht festgestellt werden, wer recht hat. Es besteht die Möglichkeit, dass einige Grenzen erst erkannt werden, wenn sie in Sicht gelangen, und dass es in diesen Fällen zu spät sein kann, um noch rechtzeitig Massnahmen zu treffen, weil der Bremsweg zu lange sein kann. Ein verantwortungsbewusster Grundsatz ist es, die Risiken für folgende Generationen möglichst gering zu halten. Die Umweltforschung muss demnach solche Risiken in der Grössenordnung abschätzen. Aktuelle Probleme müssen möglichst auf Grund der vorhandenen Kenntnisse rasch optimal gelöst werden. Für die Forschung, die ohnehin Zeit benötigt, ist immer das Zeitmüsse zu berücksichtigen, und es ist zu überdenken, welche Probleme in späteren Jahren von Bedeutung sein könnten. Erforderlich ist also wieder ein langfristigeres Denken. Im Rahmen der freien Marktwirtschaft ist auch die Entwicklung von längerfristig wirklich nützlichen Produkten wichtig, weil dadurch ihr Lebenszyklus verlängert wird und eine unnötige Hektik und Unsicherheit – unter anderem auch durch Unfälle, Auflagen und Verbote – vermindert werden kann. In der Technologieplanung (Technology Assessment) müssen dazu alle möglichen Wechselwirkungen analysiert werden, die guten und die schlechten, die indirekten und die direkten, die verzögerten und die kurzfristigen, die ökonomisch-sozialen und die politisch-rechtlichen, die Einflüsse auf Bevölkerungsgruppen und auf das Ökosystem. In unserer Demokratie – auf die wir stolz sind – wird man viel Zeit und Geld sparen können, wenn man sich rechtzeitig überlegt, wo eine Opposition erwachsen könnte und wie ihr allenfalls – zum Beispiel durch frühzeitige Information – begegnet werden könnte. Diese Kriterien sind sicher auch bei der Auswahl von Umweltforschungsprojekten zu berücksichtigen. In allen Entscheidungsgremien erfordern die komplexen Verhältnisse eine erhöhte Flexibilität, um auf neue Erkenntnisse reagieren zu können. Dies gilt auch für das Umweltrecht und Prüfungs- und Kontrollvorschriften, und wir müssen mit einer gewissen Rechtsunsicherheit leben lernen. Richtlinien und Rahmenbedingungen sind ergänzend notwendig. Da andererseits ein sparsames Vorgehen in allen Bereichen unumgänglich ist, sind Schwerpunktbildungen und ständige Strukturbereinigungen – besonders in Zeiten der Rezession – ebenfalls erforderlich.

Die Umweltforschung in der Schweiz wurde 1973/74 erstmals untersucht. Es ergaben sich wertvolle Erkenntnisse über in Ausführung befindliche Projekte und über das Potential und es konnten auch einige erste Schlussfolgerungen gezogen werden, welche in einem als «Fragenkatalog» bezeichneten Arbeitspapier zusammengefasst wurden. Dieser Istzustand wurde inzwischen mit den Tätigkeiten im Ausland und mit den schweizerischen Möglichkeiten (Konzepte des Wissenschaftsrates, Gesetzesvorschläge über Hochschulen und Forschung, Nationalfonds, Nationale Forschungsprogramme, Industrieforschung, Analysen internationaler Organisationen usw.) verglichen. Forschungslücken ergeben sich aus der Differenz wichtiger Zeitfragen und dem vorhandenen in- und ausländischen Wissen, wobei Sachkenntnis auch aufgebaut werden muss, um Informationen richtig zu interpretieren. 1977 wird die Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung im Auftrag des Eidg. Departementes des Innern eine neue Bestandaufnahme durchführen.

Um wichtige Zeitfragen zu erkennen und Forschungslücken zu formulieren, wären an sich klare Zielvorstellungen, die über längere Zeiträume gültig sind, wünschbar. Da es jedoch schwierig – wahrscheinlich sogar unmöglich – ist, objektive Auswahlkriterien (diesich zum Beispiel für eine komputersierte Bewertung von Forschungsprojekten eignen) zu erarbeiten, ergibt sich die Notwen-

digkeit innerhalb definierter Szenarien und aufgrund einiger Thesen – multidisziplinär erarbeiteter Zielvorstellungen – pragmatisch und iterativ vorzugehen, ohne die Gesamtzusammenhänge zu übersehen. Es ist auch immer wieder zu anerkennen und zu berücksichtigen, dass weltweit schon sehr viel auf dem Gebiet des Umweltschutzes geleistet wurde, das allerdings zum Teil auch wieder in Frage gestellt wurde. Die Rezession und der Bevölkerungsschwund in der Schweiz haben auch zu einer Verlangsamung der positiven und negativen Entwicklungen geführt, so dass etwas Zeit für notwendige Überlegungen gewonnen wurde. Ziel einer effizienten Umweltforschung muss sein, relevante Forschungslücken über der kritischen Masse zu schliessen. Die Auswahl könnte in multidisziplinären Arbeitsgruppen zum Beispiel nach der Delphimethode erfolgen.

Ein wichtiges Ziel der Umweltforschung wird es immer wieder sein, ökologische Risiken in der Grössenordnung abzuschätzen. Bekannte Risiken sind unbekanntem vorzuziehen, wobei Wachstumstechnologien eher unsichere Konsequenzen haben als stagnierende. Die Tendenz zum Gigantismus erniedrigt die Flexibilität und erhöht häufig die Gefahrenmomente. Erwünscht wären Früherkennungsteste von Effekten. Bei der Toxikologie (inkl. Ökotoxikologie) müssen die bekannten grundsätzlichen Unterschiede zwischen Pharmakologie und Arbeitshygiene einerseits und Umwelthygiene andererseits berücksichtigt werden, wobei subtile Effekte zum Teil an der Grenze des Erfassbaren liegen. In den letzten Jahren zeigte sich sodann, dass Summenparameter nur erste grobe Informationen vermitteln, welche zur Beurteilung ab einer gewissen Grössenordnung verfeinert werden müssen. Auf der anderen Seite sind für Steuerungen und für die Meinungsbildung einfache, übersehbare Unterlagen notwendig. In diesem Zusammenhang muss auf die Problematik der an sich erforderlichen Expertengremien eingegangen werden. Häufig genügt es, dass das Wissen genügend und nicht absolut ist.

Schliesslich besteht das Problem, wie wissenschaftliche Erkenntnisse – wozu auch die Auswahl von Umweltforschungsschwerpunkten gehören – politisch durchgesetzt werden können. Dazu sind die Vermittlung von wissenschaftlichen Erkenntnissen und die Mechanismen des Ziehens von Folgerungen zu untersuchen und zu verbessern. Oft sind es Probleme des menschlichen Verhaltens und Erziehungsfragen, wenn als richtig erkannte Massnahmen nicht realisiert werden.

Einige Überlegungen wurden an Hand praktischer Beispiele aus den Bereichen der Lufthygiene (Gasförmige Belastungen und Aerosole, Synergismen, Verbesserungen an der Quelle), der Automobilkonstruktion, der Spurenanalytik und der Eutrophierungsprozesse (Zusammenwirkung verschiedener Phosphate) aufgezeigt.

Autoreferat

10. Februar 1977

Alex von Zelewsky (Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Freiburg i. Ue., 1700 Freiburg)

#### Sauerstoffträger

Zur reversiblen Bindung von molekularem Sauerstoff sind einerseits (bei relativ hohen Temperaturen) ionische Oxide wie z. B. BaO geeignet, die ein stabiles Peroxid, in diesem Falle BaO<sub>2</sub> bilden und andererseits, meist bei wesentlich tieferen Temperaturen, eine Reihe von Metallkomplexen. Bei den letzteren kann die Anlagerung von O<sub>2</sub> als eine Additionsreaktion bzw. als eine Substitutionsreaktion bezeichnet werden, je nachdem ob die Koordinationszahl durch Bindung von O<sub>2</sub> erhöht wird, oder aber ein oder mehrere Liganden durch koordiniertes O<sub>2</sub> ersetzt werden. Synthetische Sauerstoffträger sind von Komplexen mit mindestens 10 verschiedenen Übergangsmetallen bekannt. Besonders aktuell sind gegenwärtig synthetische Eisen-Porphyrine, von denen O<sub>2</sub>-Komplexe kristallisiert werden konnten. In diesen «Picket Fence»-Porphyrinen werden Folgereaktionen des O<sub>2</sub>-tragenden Komplexes durch sterische Einflüsse weitgehend unterbunden [1]. Ebenfalls sehr grosse Beachtung gefunden haben die Komplexverbindungen von Co(II), deren O<sub>2</sub>-Trägereigenschaften bereits vor 125 Jahren von Fremy entdeckt worden waren [2].

Die von Fe(II)-Komplexen abgeleiteten Sauerstoffaddukte haben eine gerade Anzahl Elektronen und sind im allgemeinen diamagnetisch. Die Elektronenstruktur dieser Komplexe kann näherungsweise durch ein d<sup>6</sup>-Ion in *low spin* Konfiguration und ein koordiniertes (<sup>1</sup>A) O<sub>2</sub>-Molekül in oktaedrischer Koordinationsgeometrie beschrieben werden. Für die Struktur des gebundenen O<sub>2</sub> hat sich die Vermutung von L. Pauling bestätigt, wonach O<sub>2</sub> asymmetrisch mit einem Winkel Co—O—O von ca. 120° gebunden wird.

Die Co(II)-Komplexe hingegen sind in O<sub>2</sub>-freier Form paramagnetisch, da eine ungerade Anzahl Elektronen vorliegt (3d<sup>7</sup>) und somit nach dem *Kramers*-schen Theorem mindestens eine zweifache Entartung aller Zustände auftreten muss. Man kann zwischen *high spin* und *low spin* Komplexen unterscheiden, je nachdem ein Quartett- oder ein Doublett-Grundzustand vorliegt. In beiden Klassen von Verbindungen treten Sauerstoffträger auf. Die schon sehr lange bekannten dinuklearen 2:1-Addukte von Co(II)-Trägerkomplexen mit molekularem Sauerstoff können als *μ-Peroxo*-Verbindungen bezeichnet werden, wobei den Co-Zentren eine d<sup>8</sup>-*low spin* Konfiguration zugeordnet werden kann. Diese Addukte sind ausnahmslos diamagnetisch. 1:1 Addukte weisen hingegen wiederum eine *Kramers*-sche Entartung auf und können deshalb ESR-spektroskopisch untersucht werden.

ESR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass in diesen Komplexen dem Co ebenfalls eine d<sup>8</sup> *low spin* Konfiguration zugeordnet werden muss und der gebundene Sauerstoff als koordiniertes *Superoxo* Anion beschrieben werden kann [3].

Detaillierte ESR-spektroskopische Untersuchungen, zum Teil ausgeführt an magnetisch verdünnten Einkristallen [4] haben gezeigt, dass im isolierten N,N'-ethylen-bis(salicylidiminato)-Cobalt(II) = Co(Salen) ein *low spin* Grundzustand auftritt, wobei das ungepaarte Elektron im Grundzustand das d<sub>yz</sub>-Orbital (Koordinatensystem siehe Abb. 1) besetzt. Das Molekül ist ein π-«Radikal» und in dieser Form nicht fähig, O<sub>2</sub> zu binden. Durch Koordination eines weiteren Liganden in axialer Position steigt die Energie des d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitals wegen seiner σ-antibindenden Eigenschaften. Es findet ein Wechsel im Grundzustand d<sub>yz</sub> → d<sub>z<sup>2</sup></sub> statt, wobei der pentakoordinierte Komplex O<sub>2</sub>-Trägereigenschaften aufweist. Die g-Werte aller O<sub>2</sub>-freien Komplexe lassen sich im Rahmen eines einfachen MO-Schemas zwanglos deuten [5].

N,N'-o-phenylen-bis(salicylidiminato)-Cobalt(II) = Co(Sa-

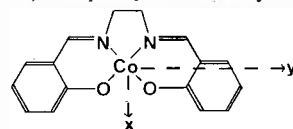


Abb. 1:  
Koordinatenachsen in Co(Salen)

phen) verhält sich wie Co(Salen), hat aber etwas günstigere Lösungseigenschaften. Die 1:1 Sauerstoffaddukte von Co(Saphen)B zeigen im ESR-Spektrum die charakteristischen Eigenschaften von Superoxokomplexen, wobei ein deutlicher *trans Effekt* von B auftritt, der sich in der Kopplungskonstante mit <sup>59</sup>Co äussert. Komplexe, in denen trans-axial zum O<sub>2</sub> ein Phosphinligand koordiniert ist, zeigen eine Hyperfeinkopplung mit <sup>59</sup>Co und mit <sup>31</sup>P. 5fach koordiniertes Co(Saphen)B ergibt mit anderen 1-Elektronenakzeptoren wie z. B. o-Chinon freies o-Semichinon, während das 4fach koordinierte Co(Saphen) mit o-Chinon zu einem Komplex mit gebundenem o-Semichinon führt [5].

Den an diesen Untersuchungen beteiligten Mitarbeitern C. Daul, H. Fierz, O. Haas, C. W. Schläpfer und M. Zobrist danke ich für ihren Einsatz herzlich.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Autoreferat

#### Literatur

- 1 J. P. Collmann, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang and W. T. Robinson: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 1427.
- 2 E. Fremy: Justus Liebigs Ann. Chem. 83 (1852) 227, 289.
- 3 A. von Zelewsky: Helv. 55 (1972) 2941.
- 4 A. von Zelewsky und H. Fierz: Helv. 56 (1973) 977.
- 5 O. Haas: Dissertation Nr. 753, Universität Fribourg (1976).

# Praxis, Technik

## Aromen

Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, 5. Februar 1977 bei Givaudan Dübendorf AG

In grosszügiger Weise hat die Firma Givaudan Dübendorf AG den Schweizerischen Chemiker-Verband bei sich empfangen. Wir sind dankbar dafür, die vier Vorträge der Tagung an dieser Stelle veröffentlichen zu können.

### Allgemeine Bemerkungen zur Aromenindustrie

Was sind Aromen?

Warum stellt man sie industriell her?



H. U. Daeniker \*

#### Was ist ein Aroma?

Unter «Aroma» versteht man flüssige oder pulverförmige Konzentrate von Geruchs- und Geschmacksstoffen, die Lebens- und Genussmitteln einen angenehmen Geruch und Geschmack verleihen, diese verstärken oder verbessern. Aromen, seien sie natürlich oder nicht, sind chemisch gesprochen immer Mischungen sehr vieler Komponenten. Aromen sind in der Regel hochkonzentriert, d.h. 3–5 g einer reinen Aromenmischung genügen, um 100 kg Fertigprodukt einen angenehmen, vollen Geschmack zu verleihen.

Der Geschmackseindruck, den wir vom Aroma im Lebensmittel erhalten, wird primär durch unsere beiden chemischen Sinne, den Geruchssinn und den Geschmackssinn, bestimmt. Wir alle wissen jedoch, dass auch der Gesichtssinn, die Textur und Erinnerungsfaktoren den Gesamteindruck massgeblich beeinflussen. Wem ist nicht schon der Mund wässrig geworden, wenn er ein schönes Farbbild einer geschätzten Frucht gesehen hat, wer hat nicht schon dasselbe erlebt beim blossen Denken an eine geschätzte Speise? Wissenschaftlich ist deshalb der Begriff «Geschmacksein-

druck» schwer erfassbar und stellt den Aromenhersteller vor die Tatsache, dass ihm die Wissenschaft allein nie alle Probleme lösen kann.

#### Funktion des Aromas

Die wichtigsten Grundbestandteile unserer Diät: Wasser, Eiweiss, Fett und Kohlehydrate, sind in reinem Zustand praktisch geruch- und geschmacklos. Mit Ausnahme von Wasser wären sie so kaum geniessbar. Erst das Aroma, das ursprünglich wohl die Funktion der Auffindung und Auslese von Nahrung hatte, verhilft uns zum vollen Genuss des Essens und Trinkens. Das Aroma regt jedoch auch den Verdauungsapparat, d.h. die Sekretion der Verdauungssäfte, an. Wissenschaftlich hat dies bekanntlich Pawlow vor mehr als 100 Jahren bewiesen. Wir dürfen also, aus physiologischen Gründen wie auch im Hinblick, dass Essen und Trinken nicht nur Ernährung, sondern auch legitimen Genuss bedeuten, die Aromen nicht als etwas unwesentliches abtun, sie haben ihren notwendigen Platz in unserer Nahrung, so gut wie Vitamine oder andere Spurenstoffe.

#### Warum stellt man Aromen industriell her?

Blicken wir zurück. Bis vor ca. 150 Jahren waren unsere Nahrungsmittel noch praktisch zu hundert Prozent Produkte, die vom Produzenten, d.h. vom Landwirt, Jäger oder Sammler ohne Zwischenstation direkt bezogen wurden. Der Haltbarkeit (und damit der Verteilung) waren zwar sehr enge Grenzen gesetzt, weshalb man praktisch täglich frische Nahrung einkaufen musste. Das Angebot war beschränkt, stark saisonal determiniert und sehr oft qualitativ und quantitativ ungenügend. In einem Buch über Essen und Trinken im alten Zürich steht der lapidare Satz: «Bis zur Einführung der Kartoffel blieben Brot, Milch und Brei die Hauptspeisen.» Missernten bedeuteten Hunger und Elend.

\* Dr. H. U. Daeniker, Givaudan Dübendorf AG, CH-8600 Dübendorf

Wir können uns nostalgisch nach diesen Zeiten «des einfachen Lebens» zurücksehnen, so leben könnten wir nicht mehr, weil wir zu viele sind, die ernährt werden wollen, weil wir nicht dort wohnen und essen, wo produziert wird, und weil wir sehr, sehr anspruchsvoll geworden sind.

Die letzten 150 bis 200 Jahre bedeuteten eine Revolution in der Ernährung. Viele Grundnahrungsmittel sind zwar wie einst, aber sie werden zentral gesammelt, eventuell haltbar gemacht und verteilt. Ich denke hier an Milch, Früchte, Fleisch und Käse. Viele andere Nahrungsmittel werden jedoch durch die Lebensmittelindustrie hergestellt, denken wir z. B. an alle Getreideprodukte, an Konserven, Instantprodukte und andere Lebensmittelformen, die das Leben der Hausfrau erleichtern und eine früher nie geahnte Lagermöglichkeit brachten. Dazu kommen eine grosse Reihe von Nahrungs- und Genussmitteln, die nicht auf dem Feld oder an Bäumen wachsen, sondern fabrikmässig zusammengestellt werden: Alkoholfreie Getränke, Speiseeis, Zuckerwaren, Kaugummi etc.

Nicht als Ursache, sondern als Folge dieser ganzen Entwicklung werden heute Aromen auch industriell hergestellt. Ich spreche nun absichtlich immer von «industriell hergestellten Aromen» und nicht von «synthetischen oder künstlichen Aromen». Damit sei einer weitverbreiteten Irrmeinung entgegengetreten, die Aromenindustrie wende sich einfach ab von der Natur und hin zur Chemie. Das ist nicht der Fall. Wir brauchen sowohl die Natur, vor allem als Rohstofflieferant und als Vorbild, jedoch auch die naturwissenschaftlichen Erkenntnisse als Grundlage zu besseren, stabileren und billigeren Produkten. Damit spielt die Chemie, vor allem die Chemie der Naturstoffe, eine wichtige Rolle, und unsere Forschung und Entwicklung ist notgedrungen eng damit verbunden. Wir sehen auch künstliche Aromen als nützlich und berechtigt an, doch sind die meisten unserer Aromen entweder natürlich oder – mit der Natur als Vorbild – enthalten auch naturidentische Stoffe. Die Rohmaterialien, mit denen meine Firma im Jahre 1975 Aromen herstellte, verteilten sich wie folgt:

55,4% waren rein natürlich (z. B. Pfefferminzöl, Orangenöle, Extrakte von Vanille, Gewürzen, Kaffee, Früchten und Nüssen),

41,2% waren naturidentische Stoffe, d. h. chemisch hergestellte Äquivalente zu in der Natur vorkommenden Stoffen. Ich nenne hier das so wichtige, aus Holz hergestellte Vanillin und den Zitronenbestandteil Citral.

Nur 3,4% der Rohstoffe waren künstliche, in der Natur nicht vorkommende Verbindungen, wobei davon der grösste Teil auf die beiden naturnahen Äthylvanillin und Äthylmaltol entfällt.

Die Aromenindustrie sorgt dafür, dass natürliche Aromen, oder möglichst naturnahe Imitationen, in genügender Menge und zu einem tragbaren Preis verfügbar sind. Auch die Erfahrungen der traditionellen Küche, wo Braten, Backen und Kochen u. a. der Aromenbil-



Abb. 1: Gesamtansicht der Givaudan in Dübendorf, Tagungsort des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 5. Februar 1977. Die Givaudan in Dübendorf ist Koordinationszentrum für ihr Aromengeschäft. Hier befindet sich auch die zentrale Forschung der Givaudan.

dung dienen, macht sie sich in industriellem Massstab zunutze.

Das Dazwischenschieben der Aromenindustrie zwischen Natur und Aromenverbraucher ist notwendig denn es braucht spezialisierte Installationen und ein beträchtliches know-how, um das Aroma ohne Zerstörung oder Verderbnis in die Form zu bringen, in der es der Lebensmittelhersteller verwenden kann.

Einige Beispiele:

- Pfefferminz wird im Westen der USA, Brasilien oder andernorts gepflanzt, geerntet und allenfalls zur Gewinnung des Öls wasserdampfdestilliert. In dieser Form könnte es ein Zahnpasten- oder Kaugummifabrikant kaum verwenden. Es muss erst sorgfältig destilliert, eventuell stabilisiert und gelegentlich durch eine Spur Bouquet abgerundet werden.
- Orangenöl aus Florida, Californien, Brasilien oder einem Mittelmeerland stellt dasselbe Problem wie Pfefferminzöl, bevor es zur Herstellung von Limonaden, Bonbons oder Dessertprodukten verwendbar ist.
- Ein Hersteller eines Kola-Getränkes braucht die in grossen Extraktoren hergestellte Essenz aus Kolanüssen.
- Ein Vanilla-Speiseeis kann man nicht selbst, nach Kauf einer Vanillaschote im Spezialeladen, aromatisieren; dazu muss diese Frucht extrahiert werden und der Extrakt muss auf die gewünschte Konzentration gebracht werden. Das macht die Aromenindustrie.

Meine Betonung der Naturaromen soll nicht verbergen, dass in vielen Fällen eine Verstärkung des natürlichen Aromas durch synthetisch-naturidentische Stoffe nötig ist, da natürliche Aromen meist schwach und damit teuer sind. Man sucht dabei nach den wichtigen, natürlichen Geschmacksträgern eines Aromas, stellt diese synthetisch her und gibt eine meist kleine Menge

zum natürlichen Aroma. Rein synthetische Aromen sind nicht allzu häufig, aber zeigen einige Vorteile: Sie sind viel weniger alterungs- und verderbnisanfällig als alle Aromen, die natürliche Bestandteile enthalten, und ihre Qualität ist besser standardisierbar. Die pharmazeutische Industrie zieht deshalb oft synthetische Aromen den natürlichen vor, da ihre Produkte jahrelang haltbar sein müssen. Aus dem Gesagten dürfte klar sein, dass Entwicklung und Herstellung industrieller Aromen eine starke Forschung mit besten Leuten und modernsten Hilfsmitteln

erfordert. Dazu kommt die Verantwortung, die wir für unsere Produkte haben, die nur mit Mitteln der modernen Technik und Wissenschaft getragen werden kann. Unsere Industrie kann auch nicht mehr nur Aromen herstellen und verkaufen, immer wichtiger werden der mitgegebene Applikations-know-how, die technische Beratung des Kunden, das Mitentwickeln von neuen Lebensmitteln, z. B. auf dem Eiweissgebiet. Über diese Aspekte werden Sie nun durch die drei nächsten Kurzreferate orientiert.

### Anwendung von Aromen in Lebensmitteln und Getränken



B. A. Gubler \*

#### Die heutige Lebensmittelindustrie

Der Gesamtumsatz an Lebensmitteln und alkoholfreien Getränken betrug 1970 in Westeuropa ca. 250 Mia. SFr., welcher etwa in folgende traditionelle Lebensmittelgruppen aufgeteilt werden kann:

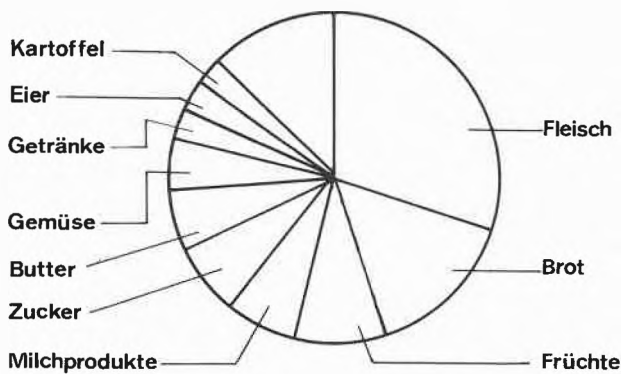


Abb. 1: Lebensmittelmarkt Westeuropa 1970: 250 Mia. SFr.

Heute durchlaufen viele Lebensmittel eine industrielle Verarbeitung, bevor sie den Verbraucher erreichen. Dies wurde durch die während den letzten 100 Jahren stürmische technische Entwicklung möglich, und ein Abschluss dieser Entwicklung ist noch nicht voraussehen.

\* Dr. B. A. Gubler, Givaudan Dübendorf AG, CH-8600 Dübendorf

Der Anteil der industriell verarbeiteten Lebensmittel am Gesamtmarkt kann aus der folgenden Marktaufschlüsselung ersehen werden:

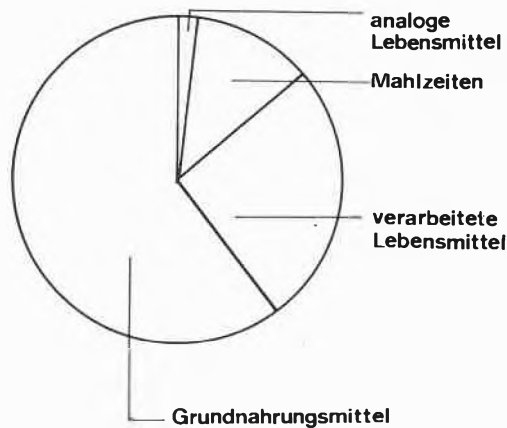


Abb. 2: Lebensmittelmarkt Westeuropa 1970: 250 Mia. SFr.

Als Grundnahrungsmittel werden frisches Fleisch, Früchte, Zucker, Eier etc. verstanden, als verarbeitete Lebensmittel Konserven, Tiefkühlprodukte, Pulverprodukte etc., als Mahlzeiten industrielle Fertigprodukte und Gerichte, die in Restaurants und für Gemeinschaftsverpflegung hergerichtet werden und schliesslich als Analogelebensmittel neuer Produkte, wie Margarine, Glace auf vegetabiler Fettbasis etc.

#### Zielvorstellungen des Produzenten von Nahrungs- und Genussmitteln

Die zur Herstellung von Lebensmitteln eingesetzten Rohstoffe sollen in optimaler Weise möglichst umfassend genutzt werden.

Die explosionsartige Zunahme der Weltbevölkerung kann nicht einfach mit einer entsprechenden Vergrößerung der Anbaufläche kompensiert werden – die weltweiten Anbaumöglichkeiten sind begrenzt, das Klima weitgehend unbeeinflussbar und die Ernterträge nur in einem beschränkten Ausmass steigerbar. Hingegen können die verfügbaren landwirtschaftlichen Produkte umfassender genutzt werden, wie beispielsweise:

- Verwertung der Ölpressekuchen als Proteinquellen: Sojaprotein als Fleischersatz,
- Verarbeitung der Molke zu Produkten der Humanernährung: Molkegetränke.

Die hergestellten Lebensmittel sollen bei vertretbaren Kosten qualitativ möglichst hochstehend sein. Das industrielle Lebensmittel soll ernährungsphysiologisch ausgewogen, geschmacklich und optisch ansprechend sein. Die Verfahrenstechnologie soll, wenn immer möglich, allen diesen Kriterien gerecht werden. Sind aber diese Kriterien verfahrensmässig nur teilweise erfüllbar, so besteht die Möglichkeit, die fehlenden Qualitätsmerkmale durch Zusätze zu kompensieren.

Die hergestellten Lebensmittel müssen über das Verteilungsnetz den Konsumenten in vollwertigem Zustand erreichen. Die heutigen Einkaufsgewohnheiten des Konsumenten verlangen, dass ein industrielles Lebensmittel während längerer Zeit – Tagen, Monaten, ja sogar Jahren – haltbar ist. Dadurch wird die Zeitspanne zwischen Herstellung und Konsum grösser, und an Lager- und Transportfähigkeit werden immer grössere Ansprüche gestellt.

#### Rolle der Aromen bei der Herstellung von Lebensmitteln

Die zur Herstellung von Lebensmitteln eingesetzten Rohstoffe sollen in optimaler Weise möglichst umfassend genutzt werden.

Wenn Verarbeitung, Haltbarmachen und Lagern die sensorischen Qualitäten beeinträchtigen, ist eine kompensatorische Korrektur mit Zusätzen angezeigt. Verdickungsmittel, Stabilisatoren und Emulgatoren werden zur Korrektur der Konsistenz und Textur eingesetzt, um die traditionelle Tastempfindung des Mundes (sog. Mundgefühl, Völle) wieder zu erreichen. Lebensmittelfarben (wie Carotinoide) erlauben den gewohnten Farbton des Lebensmittels beizubehalten, Aromen und Geschmacksstoffe (wie Salz, Glutamat, Nucleotide) werden zugesetzt, um den traditionellen Geruch und Geschmack wiederzugeben.

Die Aromen sollen die ökonomisch bedingte grosse Serienproduktion von Lebensmitteln bei den physiologisch geforderten geschmacklichen Varietät ermöglichen.

Die Lebensmittel müssen aber nicht nur wohlschmeckend sein, sie müssen auch in genügender Abwechslung zur Verfügung stehen – nicht zuletzt auch, um eine ernährungsphysiologisch ausgeglichene Ernährung zu gewährleisten. Aus betriebswirtschaftlichen Gründen müssen aber Lebensmittel in grossen Volumen produziert werden, und diese wirtschaftlichen Notwendigkeiten laufen der Forderung nach Abwechslung scheinbar entgegen. Der Zusatz von industriellen Aromen erlaubt aber, Lebensmittel zwar in grossem Volumen zu produzieren, jedoch durch Zugabe von variablen industriellen Aromen bei Prozessende die psychologisch geforderte Abwechslung in der Geschmacksgebung zu erreichen.

Entsprechend den vorstehenden Ausführungen kommt der Einsatz von industriellen Aromen bei den verarbeiteten Lebensmitteln, den essfertigen Mahlzeiten und den Lebensmittelanalogen in Frage.

Typische Lebensmittel, die heute unter Verwendung von industriellen Aromen hergestellt werden, sind die folgenden:

- Zuckerwaren, Backwaren
- Getränke, Sirupe
- Eiskrem, Joghurt
- Kaugummi
- Snack-Artikel, Chips
- Tabak, Zigaretten
- Zahnpasten
- Lebensmittel-Analoga, wie Margarine
- Pharmazeutika

#### Die Anwendung von industriellen Aromen

Der Zusatz von Aromen in Lebensmitteln ist nun aber nicht einfach: Lebensmittel stellen vom chemischen Standpunkt aus betrachtet komplexe Gemische von Polysacchariden, Proteinen, Fetten und anderen Stoffklassen dar, welche durch Zellverbände strukturiert sein können, und je nach Aufbau sind mannigfache Wechselwirkungen möglich, wie etwa Lagerveränderungen, Alterungseffekte, Temperatureffekte etc.

Von diesen Wechselwirkungen werden auch Aromen nicht verschont –, diese Interaktionen sind ja viel mehr verantwortlich für die beschriebene Aromaverminderung während Verarbeitung und Haltbarmachung. Aus technologischen Überlegungen können industrielle Aromen nicht erst nach Verarbeitung und Haltbarmachung, sondern müssen vorher zugesetzt werden –, oder mit anderen Worten: die heutigen industriellen Aromen sind den ähnlichen, wenn auch kleineren Belastungen ausgesetzt, wie die in den traditionellen Lebensmitteln enthaltenen Aromen.

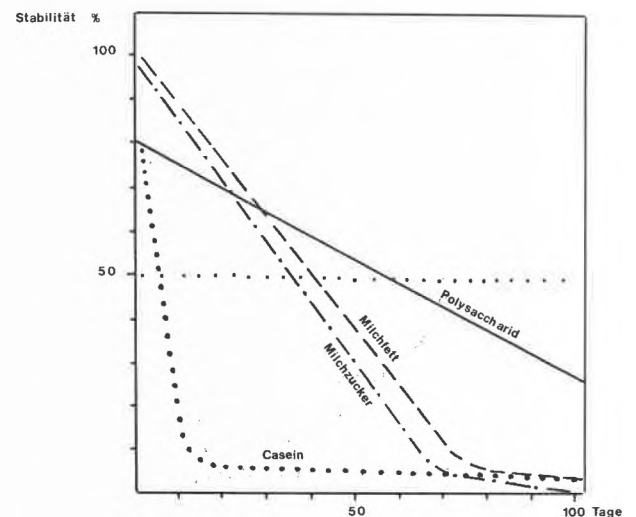


Abb. 3: Stabilität von Citral in verschiedenen Lebensmittelmitteln in Funktion der Lagerungszeit.

Am Beispiel von zwei speziellen Aromastoffen können in einfachen Lebensmittelmodellen diese Wechselwirkungen bzw. die Stabilität der Aromastoffe quantitativ aufgezeigt werden.

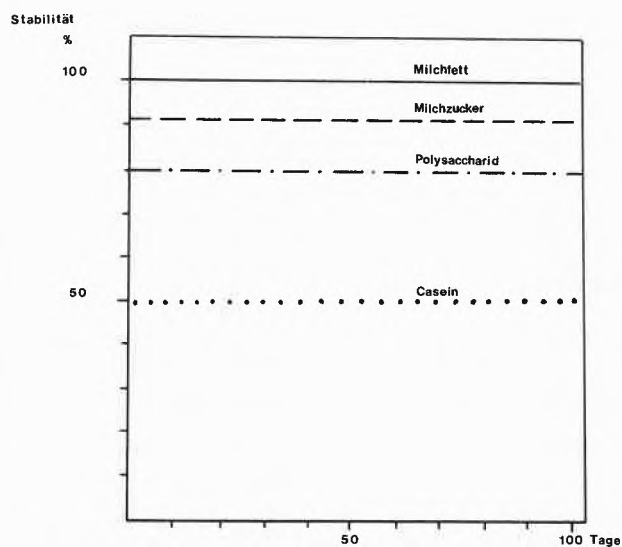


Abb. 4: Stabilität von Maltol in verschiedenen Lebensmittelkomponenten in Funktion der Lagerungszeit.

Bei dieser Versuchsanordnung wurden zwei charakteristische Aromastoffe gewählt: Citral, die sensorisch charakterisierende Komponente in Zitronen, und Maltol, eine süßliche Komponente, die in vielen Früchten vorkommt. Diese beiden Aromastoffe wurden mittels Ultraviolett-Spektroskopie, welche in erster Näherung mit der sensorischen Intensität als korrelierbar gefunden wurde, in Gegenwart von verschiedenen Lebensmittelzutensuren über eine Lagerzeit von 100 Tagen bei 4 °C verfolgt. Die beiden graphischen Darstellungen der Resultate zeigen einerseits, dass die Aromastoffe unmittelbar nach der Einarbeitung nicht immer zu 100% sensorisch aktiv sind, sondern teilweise inaktiviert wurden. Andererseits werden während dem gewählten Lagerintervall drastische Verluste an Citral beobachtet, währenddem Maltol sich als stabil erweist. Aufgrund solcher Resultate könnte man folgern, dass industrielle Aromen den Bedingungen der Verarbeitung und der Lagerung a priori nicht standzuhalten vermögen. Dies ist aber nicht so, weil industrielle Aromen durch die Wahl der optimalen Solvatationshüllen und einer kompensierenden Überdosierung auf das jeweilige Lebensmittel abgestimmt werden können, u. a. aufgrund der skizzierten Untersuchungen. Für solche Abstimmungen ist es aber eine absolute Voraussetzung, dass die industriellen Aromen aus einzelnen Komponenten zusammengesetzt sind und dass diese dann in ihren Anteilen variiert werden können. Ein aus einem einzigen Aromastoff aufgebautes Aroma würde eine Adaption an das jeweilige Lebensmittel, an seine Verarbeitung, an seine Haltbarmachung und Lagerung nicht erlauben.

Aus diesen Überlegungen wurde bei Givaudan eine Applikationsforschung für Aromen aufgebaut. Einen Schwerpunkt der Zielsetzung bilden hierbei das Kennenlernen und Entwickeln von neuen Lebensmitteltechnologien, die Untersuchung über deren Einfluss auf die Aromatisierung und das Erarbeiten von optimalisierten Anwendungstechniken.

Die Applikationsforschung prüft neue Aromen aber auch in bestehenden Lebensmitteln und ermittelt, in welchen sich das Aroma speziell eignet. Die Eignungsprofile der einzelnen Aromen werden tabellarisch festgehalten:

Tabelle 1: Stabilität von Aromen in verschiedenen Genussmitteln

	Zitronenaroma 60794-26	Zitronenaroma 60301-34	Zitronenaroma 60700-74
Hartware	-	***	**
Fondant	**	**	**
Pektinleee	**	***	***
Kaugummi	-	*	***
Waffelfüllung	**	***	**
Glace	***	**	***
Joghurt	**	*	***
Sirup	***	~	***
Limonade	***	-	***

\*\*\* Aromaempfindung unverändert, sehr gute Eignung

\*\* Aromaempfindung unverändert, gute Eignung

\* Aromaempfindung leicht verändert, befriedigende Eignung

- Aromaempfindung verändert, nicht geeignet

Auf dieser Tabelle sind verschiedene Zitronenaromen aufgeführt, die sich durch ein unterschiedliches Eignungsspektrum auszeichnen. Gegenseitig vermögen sich die Aromen zu ergänzen, so dass für jede Applikation eine gute Zitronenaromatisierung möglich ist. Neben diesen grundlegenden Arbeiten bearbeiten unsere Technologen auch Probleme, die vom Kunden gestellt werden:

- Dies können lediglich Fragestellungen im Zusammenhang mit der Suche nach dem optimalen Aroma und seiner bestmöglichen Einarbeitungstechnik sein.
- Es kommt aber auch immer wieder vor, dass ein Kunde die Rezeptur eines neuen Produktes verlangt, uns allenfalls auch um Rat bei der Konzeptionierung der Fabrikation nachsucht.
- In Ausnahmefällen erbittet der Kunde eine Assistenz bei der Inbetriebnahme der Fabrikationsanlage.

Die Kenntnisse über Lebensmittel sind allgemein betrachtet sehr bescheiden:

- Die Komponenten, die in Lebensmitteln gefunden werden, gehören den unterschiedlichsten chemischen Stoffklassen an, und selten ist die molekulare Feinstruktur abgeklärt. Das grosse Molekulargewicht der Komponenten erschwert auch präzise analytische Kontrollen. Die in den Lebensmitteln sehr wichtigen Textureigenschaften der Komponenten können auch kaum mit der chemischen Struktur korreliert werden.

- Die während Verarbeitung, Haltbarmachung und Lagerung ablaufenden Reaktionsmechanismen sind weitgehend unbekannt und laufen meistens in heterogenen Systemen ab.

In der Praxis bleibt nichts anderes übrig, als durch geschicktes Experimentieren die Fragestellungen anzugehen. Der Aromenspezialist, dem in der Aromenindustrie die Erarbeitung von Aromen übertragen ist, hat daher aus der Zusammenarbeit mit den Technologen eine grosse Erfahrung über die Anwendung von Aromen in Lebensmitteln und Getränken erarbeitet.

Wenn man sich der Vielschichtigkeit der Problematik der Lebensmittel bewusst ist, wird man begreifen, dass der Aromahersteller immer wieder darauf hinweist, dass eine optimale Aromatisierung für ein Marktprodukt nur möglich ist, wenn man dessen Rohstoffe, seine Verarbeitung und Haltbarmachung in den Grundzügen kennt. Es sei aber nicht verschwiegen, dass der für eine systematische Optimierung notwendige experimentelle Aufwand nicht immer erbracht werden kann, sondern dass teilweise auf Erfahrungswerte, teilweise auf Resultate von generellen Lebensmittelmodellen, abgestellt werden muss.

## Aromen-Entwicklung und Aromen-Produktion



W. Schlegel \*

Bis etwa zur Mitte des letzten Jahrhunderts standen zur Geschmacksgebung von Speisen und Getränken ausschliesslich natürliche Produkte, Kräuter und Gewürze, entweder frisch oder auf irgendeine Weise haltbar gemacht, zur Verfügung. Der Anfang der von Menschenhand entwickelten Aromen ist nicht genau bekannt, es darf aber mit Sicherheit angenommen werden, dass er einem Zufall zuzuschreiben ist, nämlich der Beobachtung, dass gewisse niedere aliphatische Ester einen ausgesprochen fruchtigen Geruch aufweisen. Mit den damals neu hinzukommenden Erkenntnissen auf dem Gebiete der organischen Chemie begann dann die Suche nach anderen, neuen aromatisierenden Stoffen. In Anbetracht der beschränkten analytischen Möglichkeiten war aber diese Suche ein rein empirisches Vorgehen. So wird berichtet, dass noch während des ersten Weltkrieges ein Dessert mit Nitrobenzol schmackhaft gemacht wurde. Die heutigen Kenntnisse über Aromastoffe beruhen ausschliesslich auf den Fortschritten der chemischen Analyse, insbesondere der Gaschromatographie. Während noch vor 30 Jahren rein künstliche Aromastoffe Eingang in unsere Nahrungsmittel fanden, beschränkt sich die

\* Dr. W. Schlegel, Givaudan Dübendorf AG, CH-8600 Dübendorf

Tabelle 1

Art	Struktur	Name	kommt vor in
Kohlenwasserstoff		1, 3, 8-p-Menthatrien	Petersilie
Alkohol		Menthol	Pfefferminze
Ester		2trans, 4cis-Decadiensäureäthylester	Birne
Carbonsäure		Buttersäure	Butter
Lacton		3-Isobutyliden-3a, 4-dihydrophthalid	Sellerie
Aldehyd		α-Sinensal	Orange
Keton		Nootkaton	Grapefruit
Aether		1,8-Cineol	Eucalyptus
Amin		Trimethylamin	Fisch
Mercaptan	$\text{CH}_3-\text{SH}$	Methylmercaptan	Kohl
Sulfid		Propenyl-propyldisulfid	Zwiebel
N- und S-haltige Verbindungen		Vinyl-methylthiazol	Kakao
Furane		4-Hydroxy-2,5-di-methyl-3(2H)-furanon	Ananas

Aromenforschung heute auf die Rekonstruktion von natürlichen Aromen.

Natürliche Aromen, ätherische Öle, Extrakte, Konzentrate und Destillate umfassen sowohl Produkte, die aus einer Hauptkomponente und einer kleinen Menge eines komplexen Gemisches bestehen, z. B. Vanilleextrakte, als auch Produkte, denen eine eigentliche Hauptkomponente fehlt, z. B. Kaffee- und Fleischextrakte. Natürliche Aromastoffe – wir meinen hier chemisch definierbare Bestandteile – stehen uns nur wenige zur Verfügung, da die Isolierung dieser Produkte aus natürlichen Stoffgemischen zum Teil schwierig ist oder den ökonomischen Aufwand nicht rechtfertigt.

Von den naturidentischen, synthetisierten Aromastoffen sind bis heute etwa 1500 Verbindungen bekannt, die in qualitativ und quantitativ verschiedenen Zusammensetzungen die Variabilität des Geschmacks unserer Nahrung bewirken. Die Palette dieser Stoffe reicht von einfach gebauten Verbindungen über Heterocyklen bis zu schwer synthetisierbaren Terpenen.

Künstliche Aromastoffe spielen heute nur noch eine untergeordnete Rolle, da die Gesetzgebungen der meisten Länder die Verwendung dieser Stoffe begründeterweise beschränken.

### Entwicklung eines Aromas

Der Aromenspezialist hat bei der Entwicklung eines neuen Aromas zwar sehr viele analytische Informationen zu seiner Verfügung, und es wäre mit den Augen eines Wissenschaftlers gesehen ein einfaches Unterfangen, aufgrund dieses recht detaillierten Wissens ein natürliches Vorbild zu kopieren. Die Praxis hat aber gezeigt, dass von der stofflichen Seite her dem Aromenchemiker eine äusserst schwierige Aufgabe gestellt wird. Die Mischung der normalerweise in einem Gaschromatogramm aufgezeichneten Komponenten ergibt nämlich in der Regel nicht das gewünschte Resultat. Es bedarf einer kritischen Interpretation dieses Resultates, um zu wissen, welche Stoffe essentiell sind, welche Stoffe zur Abrundung nötig sind und wie das ganze komplexe Gemisch formuliert werden muss, um dem Vorbild ein möglichst ähnliches Nachbild zur Seite zu stellen.

Erst nach mehrjähriger Ausbildung und nach entsprechend vielen Erfahrungen ist der Aromenspezialist in der Lage, die ihm gestellten Aufgaben effizient zu lösen. Insbesondere dann, wenn auch die analytische Chemie nicht mehr die gewünschten Auskünfte geben kann, zeigt sich, ob er sein Metier beherrscht.

Während die reine Rekonstitution aufgrund von Vorbild, Literatur und gegebenen Rohstoffen einer beträchtlichen, artistisch zu nennenden Begabung bedarf, wird die Aufgabe des Aromenspezialisten noch zusätzlich durch die Randbedingungen erschwert, die üblicherweise mit der Aufgabenstellung verbunden sind.

So sollte er sich über die Präferenzen in einem gegebenen Markt auskennen, er sollte wissen, welche Aro-

men Anklang finden, welche unbekannt sind oder welche nicht geschätzt werden. Er muss bei seiner Arbeit die gesetzlichen Vorschriften des betreffenden Landes berücksichtigen, die die Zulassung einzelner Aromastoffe regeln. Er muss sein Aroma aber auch der beabsichtigten Verwendung anpassen; er muss für ein wässriges Getränk eine andere Zusammensetzung wählen als für ein stark fetthaltiges Speiseeis. Von der Aromenkomposition wird auch verlangt, dass sie die verschiedenen technologischen Prozesse, die während der Herstellung des betreffenden Lebensmittels eine Rolle spielen, ungeschwächt übersteht. Zu diesen Aspekten kommt dann noch der rein ökonomische, nämlich dass der Preis seiner Kreation die Grenzen des Tragbaren nicht übersteigen darf.

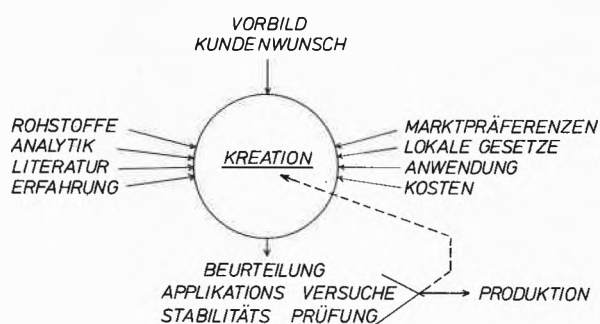


Abb. 1: Aromenentwicklung.

Aus diesen wenigen Aspekten der Arbeit des Aromenspezialisten geht hervor, dass es sich um einen vielseitigen Beruf handelt, der von der Person her sehr hohe Anforderungen stellt, die nicht alle erlernbar sind. Die Begabung und ein grosses Mass an Fingerspitzengefühl sind wichtige Voraussetzungen, dass die Entwicklung eines neuen Aromas zum Erfolg führt.

Liegt das fertige Werk in Form einer mehr oder weniger komplizierten Formel und eines unter Produktionsbedingungen hergestellten Musters vor, wird seine Brauchbarkeit geprüft. Es wird begutachtet, ob es sich geschmacklich zum Vorbild vergleicht, wie es sich im fertigen Lebensmittel verhält, ob es die technologischen Prozesse überlebt und ob es auch im Reinzustand genügend stabil ist, um ohne Schaden über längere Zeit gelagert werden zu können. In vielen Fällen wird es aufgrund dieser Beurteilung nötig sein, dass der Aromenspezialist seine Formel nochmals entsprechend korrigiert.

Erst wenn im Labor und in der Degustation durch ein Panel bestätigt wird, dass das neu entstandene Produkt Chancen hat, dem Konsumenten und dem Lebensmittelhersteller zu gefallen, wird die Produktion in Angriff genommen. Rohstoffe, die unter Umständen nicht vorhanden sind, müssen beschafft und an Lager gelegt werden, Spezialitäten müssen hergestellt werden, und natürliche Rohstoffe müssen beschafft und in entsprechender Weise verarbeitet werden.

### Produktion von Aromen

Die in der Naturstoffverarbeitung angewendeten Verfahren beschränken sich auf Destillationen, verschiedene Arten von Extraktionen und auf Konzentrationsoperationen.

Destillationen werden zur Gewinnung von flüchtigen Aromastoffen aus einer Reihe von Früchten angewandt, dabei werden diese zusammen mit Alkohol in einem Reaktor erhitzt. Flüchtige Aromastoffe destillieren zusammen mit dem Alkohol/Wasser-Gemisch, und das Destillat stellt nach einer zweiten konzentrierenden Destillation einen hochwertigen, natürlichen Rohstoff dar, der allerdings nur geringe Mengen Aromastoffe enthält und deshalb in der Regel nicht ohne andere Zusätze zur Aromatisierung von Lebensmitteln Verwendung findet. Destilliert werden aber auch flüssige, natürliche Rohstoffe wie z. B. ätherische Öle, denen auf diese Weise unerwünschte Begleitstoffe entzogen werden können.

Extraktionen sind meistens flüssig/fest, selten aber auch flüssig/flüssig-Extraktionen. Einem zerkleinerten festen Naturprodukt, z. B. Vanilleschoten, Tonkabohnen, Gewürzen, Zitruschalen, werden mit Hilfe von nahrungsmittelzulässigen Lösungsmitteln die geschmackgebenden Komponenten entzogen, und der Extrakt kann durch Einengen so konzentriert werden, dass stark wirksame Produkte erhalten werden, die in der Regel nur noch einer Abrundung bedürfen, um in Lebensmitteln Verwendung zu finden.

Konzentriert werden durch Pressung gewonnene Fruchtsäfte, die damit einerseits haltbar gemacht werden, andererseits die geschmackgebenden Komponenten in prozentual grösseren Mengen enthalten.

Die Bearbeitung von natürlichen Rohprodukten umfasst also relativ wenige einfache Operationen, die aber gerade wegen des in seiner Qualität schwankenden natürlichen Ausgangsmaterials ihre Tücken haben. Laufend müssen diese Verfahren kontrolliert und gegebenenfalls modifiziert werden.

Die *eigentliche Produktion von Aromen* ist ein reiner Mischvorgang. Die Waage ist das wichtigste Element der industriellen Aromenherstellung. Die Vielzahl der Rohstoffe und die teilweise recht komplizierten Aromenformeln machen jedoch auch einen so einfachen Vorgang wie das Mischen zu einer Operation, die mit vielen Fehlerquellen behaftet ist, wenn nicht geeignete Vorkehrungen getroffen werden. So wird jede Einzeloperation des Mischvorganges gewichtsmässig genauestens kontrolliert. Jeder einzelne Rohstoff ist mit seiner chemischen Bezeichnung und mit einer Code-Nummer versehen, die beide mit den Angaben auf der Rezeptur übereinstimmen müssen, um eine Fehlmanipulation auszuschliessen.

Es ist selbstverständlich, dass jedes Aroma einer eingehenden *Qualitätsprüfung* unterzogen wird, bevor es zum Kunden gelangt. Da Aromen, insbesondere natürliche Produkte, gewissen physikalisch-chemischen

Schwankungen unterliegen, wird das Hauptkriterium, die olfaktorische Qualität der neuen Fabrikation mit einem Standard verglichen. Durch Gaschromatographie wird bestimmt, ob die einzelnen Komponenten qualitativ und quantitativ dem Standard entsprechen. Andere Operationen, wie die Messung der Refraktion, der Dichte oder der optischen Rotation werden je nach Produkt als zusätzliche Qualitätskriterien durchgeführt. Um diese Aufzählung zu vervollständigen, muss noch erwähnt werden, dass natürliche Produkte auf ihre mikrobiologische Beschaffenheit geprüft werden und vor allem, dass sämtliche gekauften Rohstoffe hinsichtlich ihrer Lebensmittelqualität untersucht werden müssen.

#### *Pulverförmige Aromen:*

Eine ganze Reihe von industriellen Aromenapplikationen setzen voraus, dass die geschmacksgebenden Stoffe in trockener, pulverförmiger Form vorliegen. Es stellt sich also die Aufgabe, aus einem Gemisch flüchtiger, flüssiger Substanzen ein trockenes Präparat, vorzugsweise ein freifliessendes Pulver, herzustellen. Seit vielen Jahren hat sich für diesen Zweck die Sprühtrocknung bewährt.

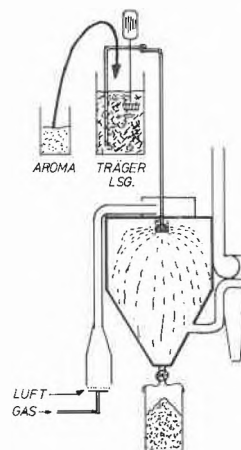


Abb. 2: Aromensprühtrocknung.

Das flüssige Aroma wird in eine wässrige Lösung eines kolloidalen Trägerstoffes emulgiert, und die resultierende Emulsion wird in gleich- oder gegenströmende heisse Luft versprüht. Die Beladung der Emulsion mit flüchtigen Komponenten, die Temperaturdifferenz Luft/Emulsion, die Korngrösse der Tröpfchen und deren Wassergehalt sind in erster Näherung die wichtigsten Parameter dieser Operation. Obschon hauptsächlich Wasser verdampft wird, werden dabei geringere Anteile der hochflüchtigen Aromastoffe mitverdampft. Dieser Umstand muss schon bei der Formulierung des Aromas durch entsprechende Massnahmen berücksichtigt werden. Das auf diese Weise erhaltene Pulveraroma wird gesiebt und ist dann über recht lange Zeit lagerfähig. Die Überführung von flüs-

sigen Aromen in Trockenprodukte hat nicht nur den Vorteil, dass damit Produkte für trockene Anwendungen erhalten werden, sie hat auch überdies zur Folge, dass luftempfindliche Aromakomponenten geschützt werden, dass also z. B. Zitrusaromen mit einem hohen Gehalt an stark oxidationsempfindlichen Limonen in trockener Form wesentlich haltbarer sind als in der flüssigen Form.

### Gesetzgebung

Aromen sind essentielle Bestandteile unserer Nahrung. Ihre Verwendung muss daher klar und unmissverständlich reglementiert sein. Lebensmittelgesetze müssen vornehmlich zwei Aspekte berücksichtigen:

- toxikologische Unbedenklichkeit,
- Schutz des Konsumenten gegen Täuschung.

Auch für Aromen gilt, dass die Toxizität oder die Harmlosigkeit eines Produktes nicht generell entschieden werden kann, sondern in Abhängigkeit von der Dosierung beurteilt werden muss.

Natürliche Aromen sind konzentrierte Zubereitungen aus Lebensmitteln. Sofern die Lebensmittel unbedenklich sind, kann auch von daraus gewonnenen Aromakonzentraten nicht erwartet werden, dass sie unerwünschte physiologische oder gar pharmakologische Eigenschaften hätten.

Ähnliches gilt für die grosse Zahl von naturidentischen oder besser nahrungsmittelidentischen Stoffen. Sofern eine Komponente einer Frucht isoliert nicht in wesentlich grösseren Mengen konsumiert wird als als Bestandteil dieses Lebensmittels, kann auch erwartet werden, dass der Humanmetabolismus an den physiologisch unbedenklichen Abbau dieses Stoffes gewöhnt ist.

All das gilt jedoch eindeutig nicht für künstliche Aromastoffe. Sie sind unphysiologisch, Langzeiterfahrungen am Menschen liegen nicht vor. Hier bedarf es zweifellos grösster Vorsicht bei der Zulassung neuer Stoffe. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, dass nur noch selten ein künstlicher Aromastoff eingeführt wird. Die damit zu erzielenden Vorteile – als kleiner Teil eines komplex zusammengesetzten Aromas – rechtfertigen nur höchst selten die zur Zulassung benötigten toxikologischen Untersuchungen.

Dem Schutz des Konsumenten vor Täuschung wird vom Gesetzgeber dadurch Rechnung getragen, dass in vertikalen Verordnungen, zum Beispiel in «Food Standards» die Verwendung von Aromen entweder gestattet oder verboten wird. Damit kann in den mei-

sten Fällen eine Täuschung verhindert werden. Wenn diese vertikalen Gesetze noch durch klare Deklarationsvorschriften ergänzt werden, sollte eine Täuschung des Konsumenten ausgeschlossen sein, sofern die Gesetzgeber in der Lage sind, die Praxis zu kontrollieren und den Geboten Nachachtung zu verschaffen.

Seit zehn Jahren arbeitet die Aromen-Industrie zusammen mit Behörden und Organisationen an der Neufassung von entsprechenden Gesetzen. Es soll nicht verschwiegen werden, dass sich dabei häufig grundlegende Meinungsverschiedenheiten ergeben. Insbesondere gilt das für die Frage, ob alle zugelassenen Rohstoffe der Aromenindustrie in einer Positivliste publiziert werden sollen. Die forschenden Aromenfirmen haben ein starkes Interesse, dass neu gefundene, wichtige und in der Regel nicht patentierbare Komponenten von Lebensmitteln nur auf vertraulicher Basis den Behörden oder anderen Organisationen bekanntgegeben werden. Die Gesundheitsämter einiger Länder dagegen wünschen eine komplette, jedermann zugängliche Liste. Andere Länder begnügen sich mit Positivlisten für künstliche Aromastoffe und haben für natürliche und naturidentische Aromastoffe Verbotslisten oder Begrenzungslisten.

Diese Diskussionen sind zurzeit innerhalb des Codex Alimentarius im Europarat und in der EWG-Kommission in vollem Gange. In nachfolgender Tabelle sind zur Übersicht die diesbezüglichen Vorschläge der Aromenindustrie zusammengefasst.

Tabelle 2: Zulassung von Lebensmittelaromen

Aroma	Zulassung geregelt durch	Deklaration des Aromas
Natürlich	Negativliste oder Limitativliste	«Natürlich» Fruchtbild gestattet
Naturidentisch, Synthetisch	Negativliste oder Limitativliste	«Mit ... Aroma»
Künstlich	Positivliste	«Mit künstlichen Aromastoffen»

Selbstverständlich müssen in unserer Industrie, gleich welche Art von Gesetzgebung wir zu beachten haben, sämtliche neuauftauchenden Resultate über allfällige unerwünschte Nebenwirkungen unserer Produkte beachtet werden, und es liegt ausser Zweifel, dass wir uns unserer Verantwortung bewusst sind und gegebenenfalls auch die sich aufdrängenden Konsequenzen ziehen werden.

## Forschung auf dem Gebiet der Aromen



Peter Schudel \*

### Einleitung

Der physiologische Sinneseindruck, der landläufig mit dem Begriff Aroma bezeichnet wird, ist das Resultat einer Interaktion von Signalen aus Chemorezeptoren der Nasenschleimhaut (Geruch) und der Zunge (Geschmack) sowie der Mechano- und Thermorezeptoren der Mundhöhle. Der Chemiker beschränkt den Begriff Aroma normalerweise auf die Reizstoffe, die in erster Linie den Geruchs- und Geschmackssinn stimulieren. Der Prozess der Geruchswahrnehmung ist immer noch relativ wenig bekannt. Man weiss heute, dass beim Menschen etwa 10 Millionen einzelne Rezeptoren in die Riechschleimhaut eingebettet sind [1], welche zu-

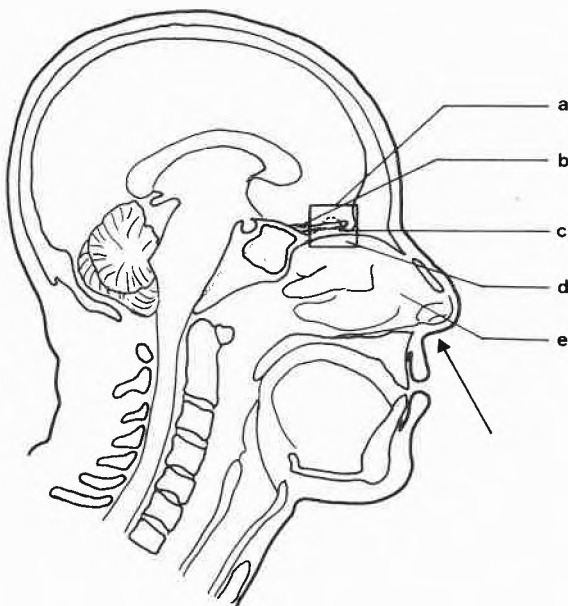


Abb. 1: Vereinfachter Medianschnitt durch den Kopf

- a (vgl. Abb. 2)
- b Riechkolben (*Bulbus olfactorius*)
- c Siebplatte
- d Riechschleimhaut (*Regio olfactoria*)
- e Nasenraum

\* Dr. Peter Schudel, Givaudan Forschungsgesellschaft AG, CH-8600 Dübendorf

oberst im Nasenraum liegt. Die Riechzellen sind relativ lang und schmal (weniger als  $1\ \mu\text{m}$  im Durchmesser) und sind umgeben von gelblich-braun gefärbten Stützzellen. An einem Ende ragen sogenannte Zilien (Sinneshärchen) in den Schleim (Mucus) der Riechschleimhaut (Mucosa). Am anderen Ende führen die Nervenfilamente durch Kanäle einer dünnen knöchernen Abschlussplatte (Siebplatte) direkt in den Bulbus olfactorius, einem «Ausläufer» des Gehirns. Von hier zieht die Reizleitung zum Rindenzentrum des Riechens an der Spitze des Schläfenlappens. Wenn man sich vorstellt, dass jede dieser Riechzellen beim Auftreffen von Riechstoffen auf die Riechschleimhaut entweder erregt oder nicht erregt werden kann, und dass die Geruchswahrnehmung im Prinzip durch die im Gehirn verarbeitete Kombination all dieser «Ja»- oder «Nein»-Signale zustandekommt, so wird einem sofort klar, dass für alle praktischen Zwecke die Zahl der wahrnehmbaren unterschiedlichen Gerüche ins Unendliche steigt.

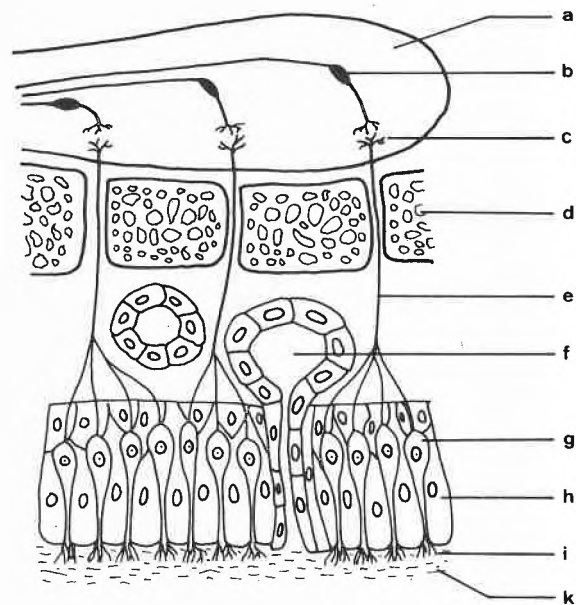


Abb. 2: Vereinfachtes Schema Region A (vgl. Abb. 1)

- a *Bulbus olfactorius*
- b Mitralzellen
- c *Glomerulus*
- d Siebplatte des Siebbeins
- e *Nervi olfactorii*
- f *Bowmansche* Drüse (Schleim)
- g Riechzelle
- h Stützzelle
- i Zilien
- k Schleim

Es wird angenommen, dass ein geschulter Parfumeur etwa  $10^4$  verschiedene Geruchsqualitäten unterscheiden kann, nebst den entsprechend dazugehörigen Geruchsintensitäten. Dies in Relation gesetzt zu den bekannten 4 primären Geschmacksqualitäten – salzig,

sauer, bitter und süß –, welche kürzlich noch durch eine fünfte (alkalisch) erweitert wurden [2], weist deutlich auf die dominierende Rolle der Geruchskomponente beim Aroma.

Wir beschränken uns im folgenden auf die Problematik der flüchtigen Aromastoffe, d. h. derjenigen Stoffe, die vom Lebens- oder Genussmittel in den umgebenden Luftraum abgegeben und daher mit der Nase wahrgenommen werden können.

Ein auffallendes Charakteristikum unserer Sinne ganz allgemein ist ihre z. T. ausserordentlich grosse Empfindlichkeit. So reagiert auch der Geruchssinn auf manche Stoffe um Zehnerpotenzen empfindlicher als die empfindlichsten bis heute uns zugänglichen apparativen Detektoren für gasförmige Substanzen.

Äthylmercaptan (Geruch nach faulendem Kohl) wird in einer Konzentration von  $6,6 \cdot 10^{-13}$  g/ml Luft [3] von der menschlichen Nase gerade eben noch wahrgenommen, während die durchschnittliche Empfindlichkeit eines FID-Detektors am Ausgang des Gaschromatographen bei den meisten in der Praxis vorkommenden Fällen bei ca.  $10^{-10}$  g/ml Trägergas liegt. Es ist dem analytisch arbeitenden Chemiker daher auch gar nicht fremd, dass er mit seiner Nase am Ausgang des Gaschromatographen eindeutig einen Geruch feststellt, während der parallel dazu geschaltete FID-Detektor überhaupt nichts anzeigt. Nebenbei sei erwähnt, dass 2,3,6-Trichloranisol in wässriger Lösung einen der tiefsten heute bekannten und gemessenen Geruchsschwellenwerte aufweist:  $3 \cdot 10^{-16}$  g/gH<sub>2</sub>O werden im überstehenden Dampfraum gerade eben noch wahrgenommen [4]. Zur Veranschaulichung dieser z. T. ausserordentlich geringen Mengen Riechstoffe, die von der Nase eben noch wahrgenommen werden, sei der folgende Vergleich aufgeführt:

Könnten wir z. B. mit einem Gramm Citral (Schwellenwert der Wahrnehmung:  $3 \cdot 10^{-12}$  g/ml Luft) [3] eine extrem dünne Kapillare, die von der Erde zum Mond reichen soll (im Mittel 385000 km), gleichmässig füllen, so würden wir die Menge, welche in etwa 1,1 mm der «Weltraumkapillare» Platz hätte, in einem ml Luft gerade eben noch geruchlich wahrnehmen.

Glücklicherweise reagiert unsere Nase lange nicht auf alle flüchtigen Stoffe so empfindlich. Die Erfahrung zeigt aber, dass oft nur in Spuren vorkommende Aromastoffe den sensorischen Gesamteindruck und damit die Aromaqualität massgebend beeinflussen.

Ein Problem der heutigen Aromaforschung ist damit aufgezeigt. Es müssen Methoden entwickelt werden, die es uns erlauben, mit vertretbarem Aufwand Mikromengen von Aromakomponenten zu isolieren und zu charakterisieren.

### Analytik der Aromen

Die allermeisten Aromen in unseren Lebens- und Genussmitteln sind vom chemischen Standpunkt aus gesehen äusserst komplex.

Oft können in einem Aroma nach dessen Isolierung aus dem natürlichen Substrat mehrere Hundert Einzelkomponenten gefunden werden. So sind heute sicherlich mehr als 700 Komponenten des Kaffeearomas bekannt. In Nahrungsmitteln, die vor dem Genuss einem fermentativen Reifungsprozess unterworfen (z. B. Vanille, Kakao, Tee, aber auch Käse) oder/und einer zusätzlichen Hitzeeinwirkung (z. B. Brat- oder Kochprozess) ausgesetzt werden (z. B. Fleisch), bilden sich zusätzliche Aromastoffe. Diese entstehen durch verschiedene, oft mit dem Sammelbegriff «Bräunungsreaktion» bezeichnete Reaktionen der im Naturprodukt vorliegenden Einzelkomponenten oder Aromapräkursoren. Dem Chemiker stellt sich damit das Problem, eine grosse Anzahl Aromastoffe, die zu den verschiedensten Stoffklassen gehören und in verschiedensten Konzentrationen vorliegen, voneinander zu trennen, zu isolieren, zu charakterisieren und gegebenenfalls zu identifizieren.

Die Erfahrung zeigt, dass nur in gewissen Fällen eine einzige Komponente primär für den charakteristischen, sensorischen Eindruck des Aromas verantwortlich ist. So trägt z. B. der Methyl- aber auch der Äthylester der 2-trans-, 4-cis-Decadiensäure charakteristisch zum Aroma der Williamsbirne bei (Aroma-Impaktverbindungen) [5]. Meistens ist jedoch eine Kombination von verschiedenen Komponenten im richtigen gegenseitigen Konzentrationsverhältnis für einen bestimmten Aromaeindruck massgebend.

Damit der Rahmen dieser Kurzübersicht nicht gesprengt wird, möchten wir uns im folgenden auf eine in unseren Laboratorien entwickelte, auf die Handhabung kleinster Mengen ausgerichtete Analysetechnik beschränken. Ihr folgt die Beschreibung der in praxi gangbaren Synthesen von drei ausgewählten Aromachemikalien, denn erst die Verwirklichung der industriellen Herstellbarkeit stellt die Krönung der gemeinsamen Anstrengung von Analytiker und Synthetiker dar.

### Analytische Mikrotechnik

Stehen dem analytisch arbeitenden Chemiker nur einige Milligramme eines aus dem Naturprodukt oder Lebensmittel isolierten Aromas zur Verfügung, so ist er praktisch gezwungen, mit der Kapillar-Gaschromatographie [6] und deren Kopplung mit dem Massenspektrometer [7] zu arbeiten.

Oft ist es aus experimentellen Gründen nicht möglich, eine Vortrennung des Gemisches nach Siedepunktbereichen (Destillation) oder nach Polaritätskriterien mit üblichen säulenchromatographischen Methoden vorzunehmen. Deshalb ist vermehrt damit zu rechnen, dass trotz der durchschnittlich sehr hohen Bodenzahl der Glaskapillarkolonnen (im Durchschnitt 150000 theoret. Böden bei 50 m Länge, polare Phase) einzelne einheitlich erscheinende Paks immer noch mehrere Substanzen repräsentieren.

### Auffangen von Mikromengen mit Glaskapillare

In den Givaudan Forschungslaboratorien setzte sich Herr Dr. Klimes u. a. die Aufgabe, einzelne Piks aus Kapillargaschromatogrammen präparativ zu isolieren und das aufgefangene Material (im Durchschnitt ca. 50–100 ng) zumindest gaschromatographisch, z. B. durch Einspritzen auf andere stationäre Phasen, weiter zu verarbeiten [8].

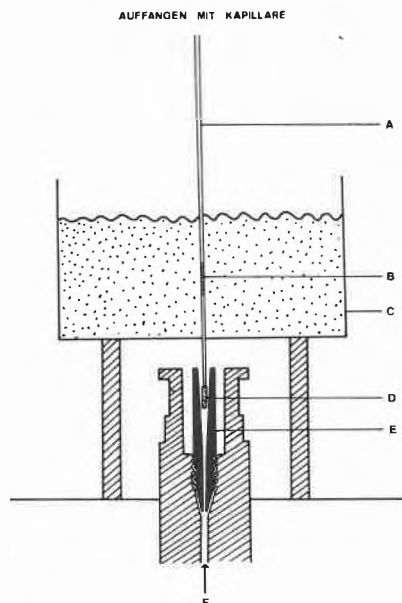


Abb. 3\*:

- A Kapillar-Kühlfalle
- B Wattleistung
- C Schachtel mit Kühlmittel (Trockeneis)
- D Teflon-Schrumpfschlauchdichtung
- E FID-Düsenersatz mit konischer Mündung
- F Anschluss an GC-Kolonnen-Ausgang

Zur praktisch verlustfreien Abnahme wurde der Gaschromatograph-Ausgang so abgeändert, dass sich ein mit einem Wattebausch gefülltes, anschließend mit Lösungsmittel gereinigtes, aussen unter Trockeneis/flüssiger Stickstoffkühlung gekühltes Schmelzpunktröhrchen ( $\varnothing$  ca. 1 mm) bequem und schnell auswechselbar einführen lässt. Um die in der so gestalteten Mikrokühlfalle aufgefangene Substanzmenge wieder einzuspritzen, wird das Schmelzpunktröhrchen durch Abschmelzen am einen Ende und Ausziehen am anderen Ende (unter Trockeneiskühlung am Ort der aufgefangenen Substanz) zu einer Art «Spritze» umgestaltet. Mit der vorsichtig abgebrochenen Spitze wird dieses sodann durch das Septum in den zur Minimalisierung des Totvolumens mit einem Doppelkonus versehenen Einspritzblock eingeführt. Die Substanz dampft ab und geht direkt auf die Glaskapillare.

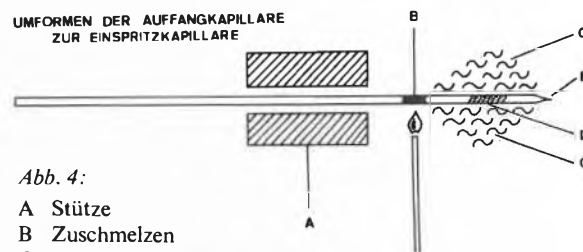


Abb. 4:

- A Stütze
- B Zerschmelzen
- C Kühlmittel (Trockeneis)
- D Aufgefangene Substanz in Watte
- E Ausgezogene Spitze

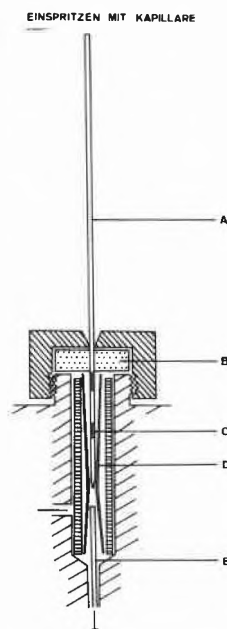


Abb. 5:

- A Umgeformte Kapillare
- B Septum
- C Watte und Substanz
- D Doppelkonuseinbau
- E GC-Glaskapillare

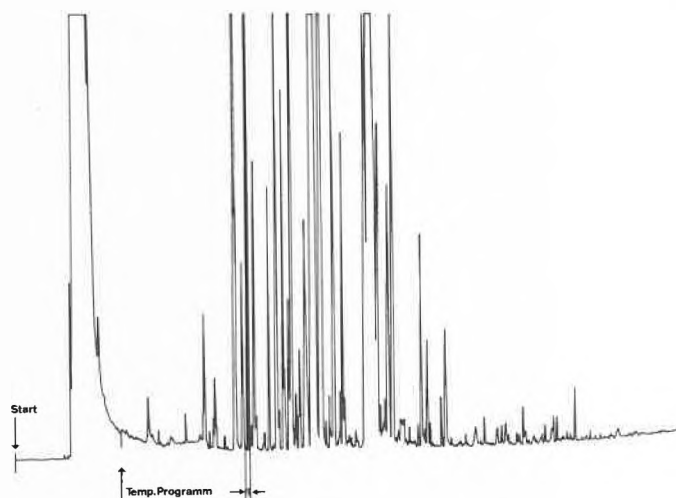


Abb. 6: Glaskapillar-GC eines Naturextraktes  
Kapillarkolonnen (50 m,  $\varnothing$  0,35 mm) belegt mit OV-01; 0,8  $\mu$ l einer 0,5% igen Produktlösung in Äther auf kalte Kolonne eingespritzt, dann T-Programm 50–220°C (mit  $\Delta T = 5^\circ/\text{min}$ ; Trägergas Helium (1,0 atü); Empfindlichkeit  $16 \times 1$ ; Bereich 1 in Kapillar-Kühlfalle abgenommen.

\* Die Abbildungen 3 bis 9 wurden mit freundlicher Genehmigung der Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Holland, dem Journal of Chromatography entnommen. Vgl. dazu [8, 9].

Versuche zeigen, dass unter geeigneten Bedingungen eine Rückgewinnung bis zu 100% bei einer Einspritzmenge von 50–100 ng erreicht werden kann [9].

Zur Illustration der Leistungsfähigkeit der Methode ist in Abb. 6 das Kapillar-GC eines Naturextraktes auf apolarer, stationärer Phase (z. B. OV-01) wiedergegeben. Die in der GC-MS-Kopplung aufgenommenen Massenspektren des im Gaschromatogramm einheitlich erscheinenden Piks 1 deuteten auf ein Gemisch von Komponenten. Die Abnahme des fraglichen Sub-

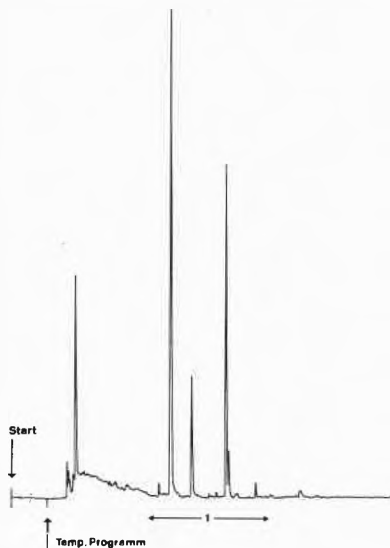


Abb. 7: Glaskapillar-GC von Pik 1 aus Abb. 6 Kapillarkolonne (50 m,  $\varnothing$  0,33 mm) belegt mit UCON HB 5100 isolierte Substanz (Bereich 1, Abb. 6) auf kalte Kolonne «eingespritzt»,  $T = 50-180^\circ$  (mit  $\Delta T = 5^\circ/\text{min}$ ; Trägergas Helium (1,2 atü); Empfindlichkeit  $16 \times 1$ .

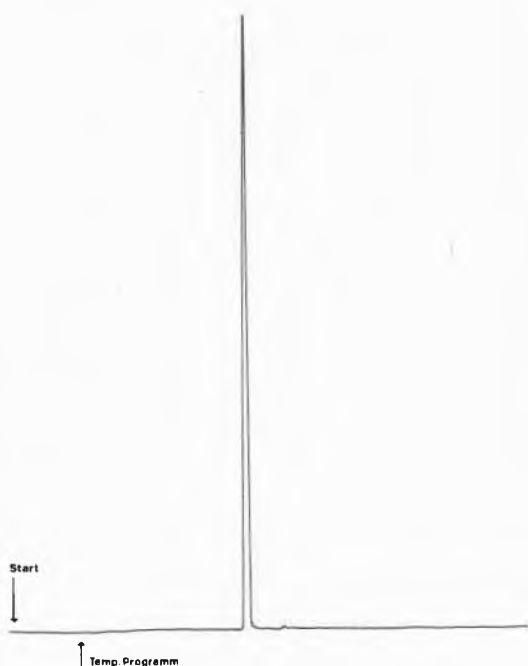


Abb. 8: Bereich «Pik 1» (Abb. 7) aufgefangen und auf Glaskapillar-GC «eingespritzt» Kapillarkolonne und Versuchsbedingungen wie bei Abb. 6.

stanzpiks und die Wiedereinspritzung auf eine mit polarer Phase (z. B. UCON) belegte Kapillarkolonne zeigt im angedeuteten Bereich 1 deutlich die Auftrennung in mehrere Substanzen. Diese wurden – zur Kontrolle – wiederum gemeinsam aufgefangen und auf die ursprüngliche Kapillarkolonne gegeben. Wie erwartet, erscheinen sie hier wiederum in Form eines einzigen, einheitlichen Piks.

#### Klimes-Spritze zur Gaschromatographie von Mikromengen

Da der Analytiker seinen Gaschromatographen nur sehr ungern mit einem Totalextrakt aus Naturprodukten (in dem flüchtige und nicht flüchtige Anteile sowie diverse Ballaststoffe vorkommen) belastet, wurde eine sogenannte Spritze mit verlängertem Kolben, im nachfolgenden «Klimes-Spritze» genannt, entwickelt. Diese gestattet es u. a., nur diejenigen Substanzen aus einem Mikroextrakt oder einer Lösung in den Gaschromatographen einzuspritzen, welche einem bestimmten «Siedebereich» zugehören. Abb. 9 zeigt die Klimes-Spritze, die aus einer Mikroliterspritze durch Kürzen und Rundumabschleifen des Kolbens hergestellt wird, so dass zwischen der eingezogenen Nadel und dem Glasschaft genügend Hohlraum verbleibt.

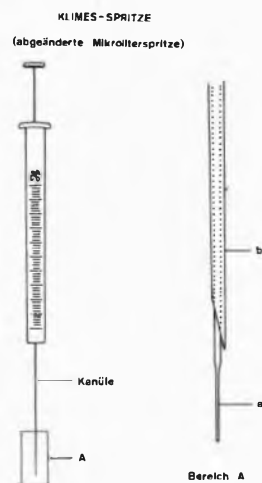


Abb. 9:  
a Rundum abgeschliffener Kolben  
b Verkürzte Kanüle

Das zu analysierende Natursubstrat wird auf die ausgefahrene Nadel gebracht, die Nadel eingezogen, die Spritze durchs Septum des Gaschromatographen eingeführt und die Nadel wieder ausgefahren. Die flüchtigen Substanzen dampfen sofort ab, während die nicht flüchtigen, je nach Temperatur des Einspritzblocks, auf dem Kolbendraht zurückbleiben und damit zu keiner unnötigen Verschmutzung der Kapillarsäule führen.

#### Headspace-Abnahme mit Klimes-Spritze\*

Belegt man den verlängerten Kolben der Klimes-Spritze mit einer in der Gaschromatographie üblichen statio-

\* Im Fachjargon des Analytikers wird der angelsächsische Ausdruck «Headspace» (Kopfraum) für die Gesamtheit der gasförmigen Substanzen, die sich im unmittelbar benachbarten Luftraum eines Substrates befinden, verwendet.

nären Phase, so kann auf sehr einfache Weise der sogenannte Headspace von stärker duftenden Gewürzen oder Blüten abgenommen und analysiert werden. So zeigt Abb. 10 den Headspace von geriebenen Muskatnüssen, die in einer Flasche lagerten und deren im Gasraum befindliche Duftsubstanzen durch den mit UCON belegten Kolben der «Klimes-Spritze» aufgenommen wurden.

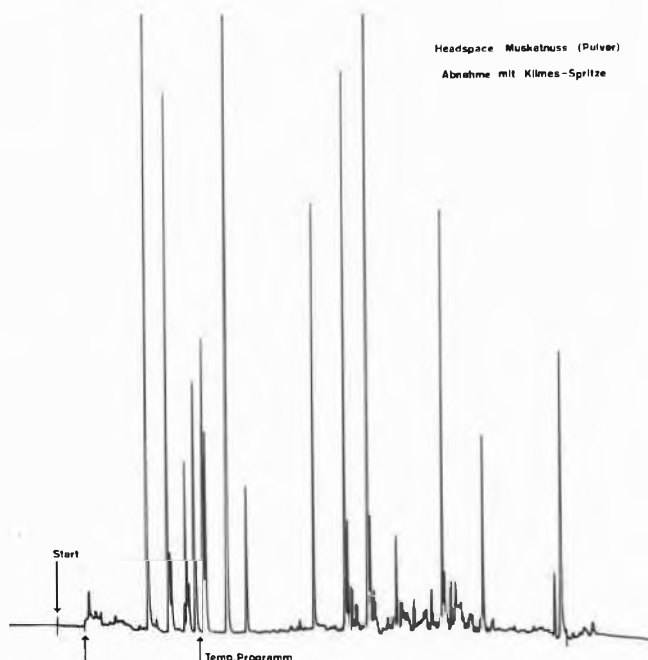


Abb. 10: GC-Bedingungen: 50 m Glaskapillarsäule ( $\varnothing$  0,32 mm), belegt mit UCON-HB 5100, Einspritzraum mit doppelt-konischem Einsatz versehen; 2 min. kalt; 9 min. 80°C, dann 80–180°C mit  $\Delta T = 80^\circ\text{C}$  mit  $\Delta T = 5^\circ/\text{min.}$ ; Trägergas Helium (2,9 ml/min.) Papiervorschub 0,5 cm/min.

Im Vergleich zu der in Abb. 10 aufgezeigten Zusammensetzung des Headspace von Muskatnüssen ist in Abb. 11 das Gaschromatogramm des Headspace eines kommerziellen, durch Wasserdampfdestillation erhaltenen Muskatnussöls und in Abb. 12 das Gaschromatogramm des ganzen Öls angeführt.

Die Unterschiede vor allem in quantitativer Hinsicht sind deutlich erkennbar. Diese zeigen, dass wir mit unseren Mikromethoden nunmehr einen Schritt weitergehen können in Richtung auf die Erforschung der Zusammensetzung der Stoffgemische, so wie sie vom Naturprodukt in die Umgebung abgegeben werden. Da die Headspace-Abnahme mit dem Klimes-Kolben naturgemäss zunächst nur eben genügend Material für das Gaschromatogramm liefert, lassen sich die Hauptkomponenten nur in seltenen Fällen unmittelbar identifizieren, nämlich nur dann, wenn relativ viel Duftstoff in die Umgebung abgegeben worden ist.

#### Headspace Abnahme bei genügender Substratmenge

Im folgenden sei deshalb auch noch die allgemein verwendbare Methode der Headspace-Abnahme kurz erwähnt, die es gestattet, die vom Substrat abgegebenen

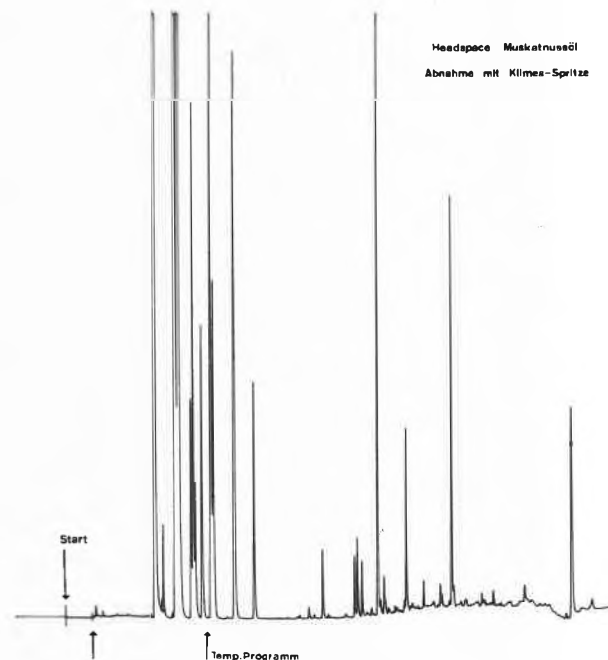


Abb. 11: GC-Bedingungen vgl. Abb. 10.

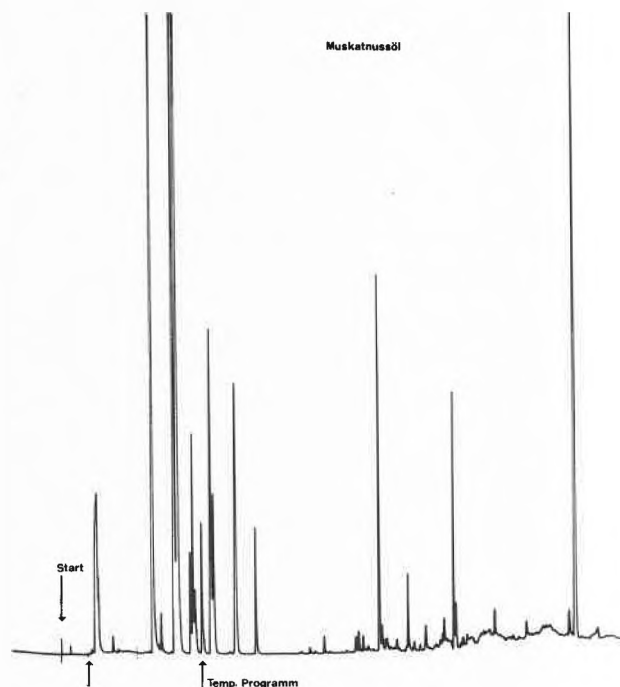


Abb. 12: GC-Bedingungen vgl. Abb. 10.

gasförmigen Komponenten in grösserer Menge anzureichern, um sie nach der gaschromatographischen Trennung massenspektrometrisch analysieren zu können [10]. Abb. 13 zeigt die Versuchsanordnung. Der Probenbehälter (b) enthält das Naturprodukt (Blüte oder Vanilleschote oder Muskatnuss etc.). Die abgegebenen Duftstoffe werden mit Inertgas durch zwei speziell konstruierte (in Anlehnung an Arbeiten von K. Grob [11] entwickelte) Aktivkohlefilter geblasen. Dort werden die Duftstoffe quantitativ adsorbiert. An-

## HEADSPACE ABNAHME

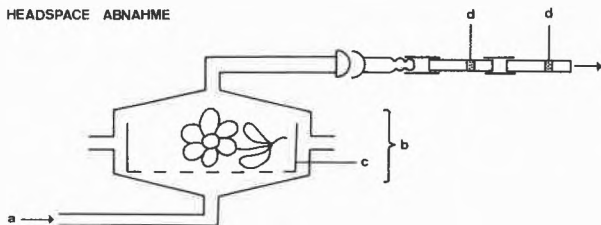


Abb. 13:

a Trägergas (z. B.  $N_2$ )  
 b Probebehälter mit Deckel  
 c Glaskorb  
 d Kohlefilter

schliessend werden sie mit geeigneten Lösungsmitteln eluiert, wie oben beschrieben gaschromatographisch aufgetrennt und mit Hilfe ihrer Massenspektren identifiziert oder charakterisiert.

## Vanilleanalyse

Als Beispiel von grosser Bedeutung für die Aromenindustrie sei abschliessend noch die soeben publizierte Analyse des natürlichen Vanilleschoten-Aromas erwähnt [12]. Es war eine Herausforderung an den Analytiker, die Inhaltsstoffe der Vanilleschote (*Vanilla planifolia*) in ihrer Gesamtheit kennenzulernen, denn die Zusammensetzung dieses wohl produktionsmässig wichtigsten Einzelaromas unserer Industrie war bis heute nur wenig bekannt. Die heute üblichen Vanilleextrakte weisen gegenüber dem sensorischen Aromaprofil der Schote, so wie sie von unserer Elterngeneration zum Aromatisieren ihrer Desserts verwendet wurde, erhebliche Mängel auf. Diese Fehlstellen im Aromaprofil beruhen auf den durch die industrielle Produktion verursachten Verlusten an flüchtigen Komponenten. Für die Lösung der gestellten Aufgabe boten sich daher die oben beschriebenen Techniken geradezu an. Mit der Headspace-Technik konnte die Analyse der verschiedenen, in Spuren vorkommenden Komponenten ohne Beisein der stark störenden, diversen Ballaststoffe und mit stark zurückgedrängtem Anteil der im entsprechenden Extrakt vorwiegend vorhandenen Aroma-Impaktchemikalie Vanillin durchgeführt werden.

Tabelle 1: Identifizierte Substanzen aus dem Headspace von Vanilleschoten (*Vanilla planifolia*)

	Aliphatisch	Aromatisch	Terpenoid	Total
Kohlenwasserstoffe	18	13	7	38
Alkohole	12	3	7	22
Aldehyde	1	5	1	7
Ketone	9	—	—	9
Ester	14	12	—	26
Lactone	1	—	—	1
Säuren	7	—	—	7
Phenole	—	4	—	4
Phenoläther	—	1	—	1
Furan-Derivate	—	—	—	5
Thiophen-Derivate	—	—	—	1

121

In einem ersten Anlauf, u. a. mit der erwähnten Aktivkohlefilter-Headspace-Technik, gelang die Identifizierung von über 120 Komponenten (vgl. Tabelle 1), die z. T. in Mengen von  $\leq 1$  ppb in der getrockneten Vanilleschote vorkommen. Von diesen waren zuvor nur 14 in der Literatur als Inhaltsstoffe des Vanillearomas beschrieben worden. Bei der Bearbeitung der eigens für dieses Forschungsprojekt hergestellten alkoholischen Extrakte sowie eines sogenannten Brüdenkondensats aus der Produktionsanlage zur Aufkonzentrierung der kommerziellen Extrakte konnten wir weitere 51 bzw. 33 Verbindungen erstmals in der Vanille nachweisen [13]. In der Vanilleschote finden sich diese z. T. nur noch im Konzentrationsbereich von 0,1 ppb.

Um also 1 mg einer dieser Komponenten zu isolieren, müssten ganze 10 Tonnen von Vanilleschoten verlustlos aufgearbeitet werden, während es mit Hilfe der beschriebenen Mikroanalysetechnik möglich war, mit etwa 5 kg Ausgangsmaterial auszukommen. Aus diesem Vergleich lässt sich die Bedeutung von Mikroanalysetechniken für die Aromenforschung leicht abschätzen.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass nur eine Kombination dieser Mikrotechniken mit den in der organischen Chemie üblichen spektroskopischen Methoden (wie z. B. UV; IR;  $^1H$ -NMR;  $^{13}C$ -NMR; MS etc.) zu einem Optimum an Information im Hinblick auf Strukturbestimmungen führen kann.

## Synthese von Aromastoffen

In einem zweiten Teil möchten wir skizzenhaft und summarisch (im Rahmen dieser Kurzübersicht auf die vollständige Angabe sämtlicher Literaturbeiträge verzichtend) die in jüngerer Zeit entwickelten Synthesen von drei ausgewählten Vertretern von Aromastoffen vorstellen. Damit soll dem im Gebiet nicht bewanderten Wissenschaftler zusätzlich ein kleiner Einblick in die Vielfalt der Strukturen und Probleme gegeben werden, die dem Chemiker in diesem Bereich begegnen.

## Birnenester (2-trans-4-cis-Decadiensäure-äthylester)

Die von *W.G. Jennings* und Mitarbeitern aus der Williamsbirne erstmals isolierten Ester der 2-trans,4-cis-

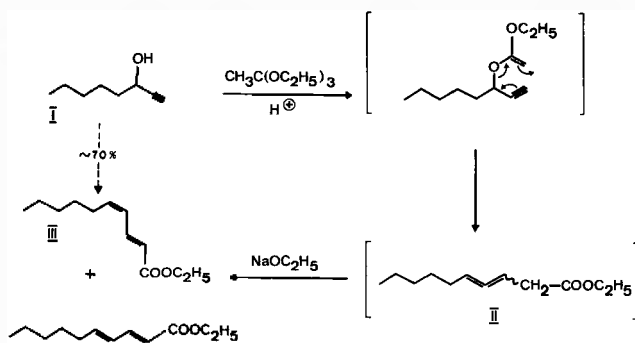


Abb. 14: Synthese des Birnenesters [15].

P. Oberhänsl, Glweuden

Decadiensäure wurden als «Aroma character impact compounds» erkannt [5]. Eine Möglichkeit, in grösserem Massstab zu diesen olfaktorisch interessanten Körpern zu gelangen, ist schematisch in Abb. 14 dargestellt.

Ausgehend vom 1-Octin-3-ol (I) wird das Diensystem über die von Johnson et al. [14] beschriebene «Ortho-Esterumlagerung» in einer Eintopfsynthese über den nicht isolierten Allenester II in ungefähr 70% iger Ausbeute generiert [15].

Das nach destillativer Reinigung erhaltene Isomerenmisch besteht aus den naturidentischen [5], geometrisch isomeren Decadiensäureäthylestern III und IV im ungefähren Verhältnis 1,8:1 [16].

### Theaspiran

Theaspiran, dessen Kohlenstoffgerüst demjenigen von Jonon entspricht, wurde im Tee [17], in Himbeeren [18] und in der Passionsfrucht [19] gefunden.

Die zwei Asymmetriezentren bedingen die Existenz von zwei Diastereomeren, welche ausgehend aus  $\beta$ -Jonon auf folgendem Wege leicht hergestellt werden können [20].

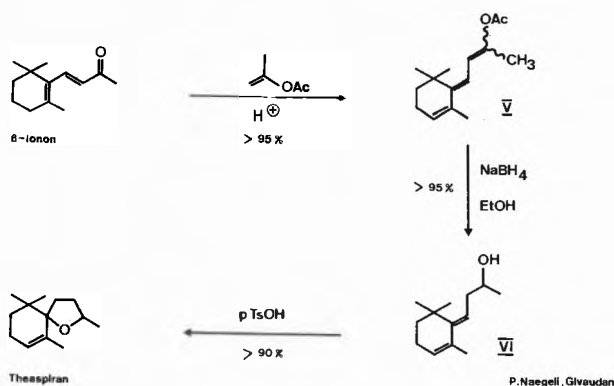


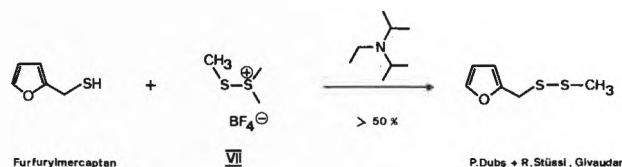
Abb. 15: Synthese von Theaspiran [20].

Säurekatalysierte Umsetzung mit Isopropenylacetat führt zu den geometrisch isomeren Trienenolacetaten V, welche durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  in Äthanol in die Retrojonole VI übergeführt werden. Diese cyclisieren unter Einwirkung von p-Toluolsulfonsäure zu den beiden diastereomeren Theaspiranen [21].

### Furfuryl-methyl-disulfid

Im Aromaextrakt aus der Rinde von frischgebackenem Weissbrot wurde kürzlich Furfuryl-methyl-disulfid nachgewiesen [22]. Dieses soll in entsprechender Verdünnung charakteristisch zum Aromaeindruck beitragen. Die gleiche Verbindung konnte auch aus gekochter Schweineleber isoliert werden [23].

Im Rahmen der Studien zur Synthese von asymmetrischen Disulfiden konnte in unseren Forschungslaboratorien kürzlich auch das Furfuryl-methyl-disulfid auf einfache Weise, wie in Abb. 16 schematisch angedeutet, hergestellt werden [24]. Dazu wird Furfurylmercaptan mit Methylthiodimethylsulfoniumtetrafluoro-



Furfurylmercaptan VII P.Dubs + R. Stüssi, Glvaudan

Abb. 16: Synthese von Furfuryl-methyl-disulfid [24].

borat (VII), welches in einfacher Weise durch Alkylieren des symmetrischen Dimethyl-disulfids mit käuflichem Trimethyloxonium-tetrafluoroborat erhalten werden kann, in Gegenwart von Base umgesetzt.

Die erwähnten Beispiele stehen stellvertretend für die ganze Breite der verschiedensten Stoffklassen (Aliphaten, Aromaten, Alicyclen, Heterocyclen etc.), von denen jeweils viele Vertreter mit unterschiedlichsten funktionellen Gruppen und Strukturmerkmalen für das Zustandekommen der Aromawahrnehmung durch den Menschen von Bedeutung sind.

### Ausblick

Die sehr hohe Zahl der in der Natur vorkommenden Aromastoffe kompliziert das vom Menschen wahrgenommene Aromaspektrum. Der als einheitlich empfundene Aromaeindruck, den wir beim Verzehr eines Nahrungs- oder Genussmittels empfinden, ist in Wahrheit in der Mehrzahl der Fälle eine komplexe Sinneswahrnehmung von meist einigen hundert Einzelkomponenten.

Jeder entscheidende Fortschritt auf dem Aromagebiet ist daher von der Entwicklung und vom Einsatz modernster Analysentechniken und oft von teuren physikochemischen Messapparaturen abhängig.

Eine weitere Problematik der Aromaforschung ergibt sich aus der Tatsache, dass die Bestimmung der Konzentration eines Aromastoffs noch gar nichts über die Intensität des Aromaeindrucks aussagt. So vermittelt z.B. 1 ppm Äthanol in Wasser einen ganz andern Intensitätseindruck als 1 ppm Methylmercaptan im gleichen Medium. Erst bei gleichzeitiger Kenntnis der Konzentration eines Aromastoffes in einem Lebensmittel und seiner Aromawirksamkeit lässt sich eine Aussage über die Bedeutung der Einzelkomponenten für das Gesamtaroma treffen. Nur so kann die Gewichtung einzelner Aromastoffe im ganzen Aroma vorgenommen werden.

Damit ist angedeutet, dass eine erfolgreiche Aromaforschung nur in enger Zusammenarbeit mit dem sensorisch geschulten Aromafachmann geschehen kann, der aufgrund seiner speziellen Ausbildung die Parameter der Aromawahrnehmung einzelner Substanzen so einstellt, dass letztere im Gemisch sich zu einem harmonischen Ganzen fügen.

### Literaturverzeichnis

- 1 D.G. Moulton und L.M. Beidler: *Physiolog. Reviews* 47 (1967) 1;

- vgl. auch: *B. M. Wenzel* in "Handbook of Perception" Band III, 187 ff., Herausgeber: *Edward C. Carterette, Morton P. Friedman*, Academic Press, New York 1973;  
sowie: *Harvey Richard Schiffman*: "Sensation and Perception", An integrated approach. John Wiley & Sons, Inc., New York 1976.
- 2 *S. S. Schiffman* und *R. P. Erickson*: *Physiology and Behaviour* 7 (1971) 617.
  - 3 *W. H. Stahl*: "Compilation of Odor and Taste Threshold Values Data", American Society for Testing and Materials, 1973, ASTM Data Series DS 48.
  - 4 *R. F. Curtis, D. G. Land, N. M. Griffiths, M. Gee, D. Robinson, J. L. Peel, C. Dennis* und *J. M. Gee*: *Nature*, 235 (1972) 224.
  - 5 *W. G. Jennings* und *M. R. Sevenants*: *J. Food Sci.* 29 (1964) 158;  
*W. G. Jennings, R. K. Creveling* und *D. E. Heinz*: *J. Food, Sci.* 29 (1964) 730;  
*D. E. Heinz* und *W. G. Jennings*: *J. Food, Sci.* 31 (1966) 69.
  - 6 *K. Grob* und *H. J. Jaeggi*: *Chromatographia* 5 (1972) 3, 382;  
*D. H. Desty* in "Advances in Chromatography" (Editors *J. C. Giddings, R. A. Keller*), Marcel Dekker Inc., New York 1965).
  - 7 *N. Neuner-Jehle, F. Etzweiler* und *G. Zarske*: *Chromatographia* 6 (1973) 211;  
*F. Etzweiler* und *N. Neuner-Jehle*: *Chromatographia* 6 (1973) 503;  
*N. Neuner-Jehle, F. Etzweiler* und *G. Zarske*: *Chromatographia* 7 (1974) 323.
  - 8 *I. Klimes, W. Stünzi* und *D. Lamparsky*: *J. Chromatog.*, im Druck.
  - 9 *I. Klimes, W. Stünzi* und *D. Lamparsky*: *J. Chromatog.*, im Druck.
  - 10 In den Givaudan Laboratorien von *W. Grab, M. Hrivnac* und *I. Klimes* entwickelt.
  - 11 *K. Grob*: *J. Chromatog.* 84 (1973) 255.
  - 12 *I. Klimes* und *D. Lamparsky*: *Internat. Flavours* 7 (1976) 272.
  - 13 *I. Klimes* und *D. Lamparsky*: unveröffentlicht.
  - 14 *W. S. Johnson, L. Werthemann, W. R. Bartlett, T. J. Brocksom, T. Li, D. J. Faulkner* und *M. R. Petersen*: *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 741.
  - 15 *P. Oberhänsli*: *Brit. Pat.* 141 9230 (Prior. CH 24. 8. 1973).
  - 16 Weitere Synthesen wurden beschrieben von:  
*L. Crombie*: *J. Chem. Soc.* 1955, 1007;  
*F. Näf* und *P. Degen*: *Helv.* 54 (1971) 1939;  
*G. Ohloff* und *M. Pawlak*: *Helv.* 56 (1973) 1176;  
*F. Näf* und *R. Decorzant*: *Helv.* 57 (1974) 1317;  
*A. Alexakis, J. Normant* und *J. Villiéras*: *Tetr. Letters* 1976, 3461.
  - 17 *W. Renold, R. Näf-Müller, U. Keller, B. Willhalm* und *G. Ohloff*: *Helv.* 57 (1974) 1301.
  - 18 *M. Winter* und *P. Enggist*: *Helv.* 54 (1971) 1891.
  - 19 *M. Winter* und *R. Klöti*: *Helv.* 55 (1972) 1916.
  - 20 *P. Naegeli*: DOS 2.610.238 (Priorität CH 11.3.75).
  - 21 Weitere Synthesen beschrieben:  
*K. Ina, T. Takano, Y. Imai* und *Y. Sakato*: *Agr. Biol. Chem.* 36 (1972) 1033;  
*Y. Nakatani* und *T. Yamanishi*: *Tetr. Letters* 1969, 1995;  
*Y. Nakatani*: *Jap. Pat.* 51 008 261 (12.7.74);  
*Firmenich S. A.* Genf: DOS 2504618 (14.8.75).
  - 22 *E. J. Mulders, R. J. C. Kleipool* und *M. C. Noever de Brauw*: *Chem. & Ind.* 1976, 613.
  - 23 *C. J. Mussinan* und *J. P. Walradt*: *J. Agr. Food Chem.* 22 (1974) 827.
  - 24 *P. Dubs* und *R. Stüssi*: *Helv.* 59 (1976) 1307.

### Prix Roussel 1978

En raison de l'importance toujours croissante des stéroïdes en thérapeutique, le regretté Président *J. C. Roussel*, qui dirigea le Groupe français bien connu pour son activité pharmaceutique, a créé en 1969 un Prix international destiné à stimuler des nouvelles recherches dans ce domaine.

Ce prix est attribué tous les deux ans à un chimiste ou un biochimiste dont le travail aura été retenu par un Jury International formé de personnalités scientifiques éminentes.

Le premier Prix Roussel a été décerné, en 1970, au Professeur *W. S. Johnson* pour ses travaux sur la synthèse stéroïde non enzymatique de type biogénétique, le second Prix, en 1972, au Professeur *J. W. Cornforth* pour ses travaux sur la biosynthèse du cholestérol, le troisième Prix, en 1974, aux Professeurs *E. Kodicek* et *H. F. DeLuca* pour leurs travaux sur les métabolites et le mécanisme d'action du cholécalférol et le quatrième Prix, en 1976, aux Professeurs *E. E. Baulieu* et *E. V. Jensen* pour leurs travaux sur les récepteurs hormonaux.

Le prochain Prix Roussel, d'un montant de \$ 10 000, qui sera décerné en Juin 1978, est réservé aux travaux publiés dans le

domaine des stéroïdes et des composés analogues, avant le 31 Décembre 1977.

La composition du Jury, pour l'année 1978, est la suivante:

Président: Sir *Derek Barton*

Membres: Professeurs *E. Diczfalusy, A. Eschenmoser, W. S. Johnson, F. Lynen, G. Ourisson, I. V. Torgov*

Secrétaire: *J. Mathieu*

Les candidats au Prix Roussel peuvent être de toute nationalité et travailler dans tout type de laboratoire. Ils devront être présentés par une personnalité de haut niveau scientifique, soutenue par deux autres parrains.

Les candidatures doivent être adressées avant le 1<sup>er</sup> Janvier 1978 au Président ou au Secrétaire du Jury. Tous renseignements complémentaires seront fournis par ce dernier.

Professeur *J. Mathieu*, Centre de Recherches, Roussel Uclaf, F-93230 Romainville

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 256377, Telex 62027

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Protokoll der 58. Generalversammlung

Samstag, 5. Februar 1977, 14.00 Uhr, im Hotel Sonnenthal, Dübendorf.

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

*Anwesend* (laut Präsenzliste): 113 Mitglieder sowie als Gäste die Herren Dr. H. U. Daeniker und Dr. H. Kappeler (Firma Givaudan Dübendorf AG), H. Brunner (BAG Brunner Verlag AG), M. Ricklin (Basler Zeitung) und T. Nörtzli (Amtlicher Anzeiger Dübendorf).

*Entschuldigt:* die Herren Dr. B. Böhlen, Dr. A. Ferrero, L. Scheck, dipl. Chem. HTL, Prof. Dr. P. Schindler, Prof. Dr. E. Schumacher, Dr. Y. Siegwart, E. Weiss, dipl. Chem. HTL und Dr. H. Zwicky.

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung mit der Begrüssung der anwesenden Mitglieder und Gäste. Unter dem Beifall der Versammlung dankt er der Firma Givaudan Dübendorf AG und ihren Mitarbeitern für die am Vormittag im Rahmen der Wintertagung dargebotenen Referate aus dem Bereiche der Aromen sowie für die den Tagungsteilnehmern erwiesene Gastfreundschaft.

### Traktanden

1. Das Protokoll der 57. Generalversammlung vom 31. Januar 1976 (siehe CHIMIA 30 [1976] 401, Augustheft) wird einstimmig genehmigt.

2. Der Tätigkeitsbericht des Präsidenten für das Jahr 1976 (siehe CHIMIA 31 [1977] 31, Januarheft) wird einstimmig genehmigt. Der Vorsitzende erinnert anschliessend daran, dass der Verlag der CHIMIA seit dem 1. Januar 1976 von der Firma BAG Brunner Verlag AG übernommen worden ist. Der Vorstand ist der Auffassung, dass der vom BAG-Verlag betreute erste Jahrgang gut gelungen ist und dankt unter dem Applaus der Versammlung in erster Linie den Redaktoren der CHIMIA für die von ihnen hierfür geleistete Arbeit.

Mit grösstem Bedauern gibt der Vorsitzende davon Kenntnis, dass der Senior-Chef des BAG-Verlages, Herr Alfred Brunner, zu Beginn dieser Woche verstorben und am 3. Februar 1977 beigesetzt worden ist. Er gedenkt der angenehmen Zusammenarbeit mit Herrn Alfred Brunner und spricht seinem als Gast anwesenden Sohn und Mitarbeiter, Herrn H. Brunner, das Beileid des Schweizerischen Chemiker-Verbandes aus. Im weiteren verliest der Vorsitzende die Namen der im vergangenen Jahre verstorbenen Mitglieder des Verbandes, unter welchen sich die Herren Prof. Dr. L. Ruzicka (Nobelpreisträger 1939) und Prof. Dr. H. Schmid, Präsident des Schweizerischen Komitees für Chemie, beide in Zürich, befinden. Die Versammlung ehrt hierauf das Andenken an die Verstorbenen in der üblichen Weise.

3. *Rechnungsablage:* Zur Jahresrechnung 1976, welche in der gewohnten Weise an die anwesenden Mitglieder verteilt wird, erklärt Quästor W. Burri, Ing. Chem., dass sie sich im Rahmen des Budgets abgewickelt hat und gibt zur Entwicklung verschiedener Fonds des Verbandsvermögens im abgelaufenen Rechnungsjahr noch ergänzende Erläuterungen.

Hierauf verliest Rechnungsrevisor Christoph Gut, dipl. Chem. HTL, den Bericht der Rechnungsrevisoren, in welchem die tadellose Buchführung des Quästors SchV hervorgehoben und verdankt wird. Gemäss dem Antrag der Rechnungsrevisoren wird hierauf die Jahresrechnung 1976 mit Applaus einstimmig genehmigt.

### 4. Beitritt zur Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft:

Der Vorsitzende erläutert die Bedeutung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft für die Schweizerische Wissenschaft und die Wünschbarkeit eines Beitritts, welche zuerst im Schweizerischen Komitee für Chemie und hierauf im Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes besprochen und bejaht worden ist. Unter Vorbehalt der Zustimmung der heutigen Generalversammlung hat deshalb der Vorstand des SchV im vergangenen Herbst beschlossen, der SNG ein Aufnahmegesuch unseres Verbandes einzureichen. Da im Zeitpunkt der Einladung zur heutigen Generalversammlung noch davon die Rede war, dass der SchV im Falle seiner Aufnahme der SNG eventuell einen grösseren Beitrag zu entrichten habe, musste die Behandlung des vorliegenden Traktandums vor derjenigen des Budgets angesetzt werden. Seither hat sich jedoch herausgestellt, dass mit dem Beitritt des SchV zur SNG keine Beitragsverpflichtung verbunden ist, so dass sich daraus auch keine Auswirkungen auf Budget und Jahresrechnung 1977 ergeben. Einstimmig wird hierauf ohne Diskussion der Antrag des Vorstandes, den Beitritt des SchV zur SNG zu genehmigen, gutgeheissen.

5. *Budget und Jahresbeiträge 1977:* Quästor W. Burri, Ing. Chem., erläutert das mit der Jahresrechnung 1976 zur Verteilung gelangte Budget für das Jahr 1977, welches auf den gleichen Mitgliederbeiträgen wie bisher basiert, einschliesslich zweier Zuschüsse aus dem Dispositionsfonds. Hierauf werden einstimmig das vorgelegte Budget genehmigt und die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1977 gemäss Antrag des Vorstandes wie folgt festgesetzt (jeweils das Abonnement der CHIMIA inbegriffen):

Ordentliche Mitglieder	Fr. 50.-
Studentenmitglieder	Fr. 25.-
Firmenmitglieder	Fr. 150.-

(Die Seniorenmitglieder, welche auf den Bezug der CHIMIA verzichten, zahlen gemäss der an der GV 1976 angenommenen Statutenrevision  $\frac{1}{4}$  des Jahresbeitrages der ordentlichen Mitglieder.)

6. *Wahlen:* Zu der in diesem Jahre statutarisch fälligen Wahl des Vorstandes und der Rechnungsrevisoren für eine neue Amtsperiode von 3 Jahren gibt der Vorsitzende mit Bedauern von den Demissionen der bisherigen Vorstandsmitglieder Dr. B. Böhlen und Prof. Dr. E. Schumacher Kenntnis, welche mit Arbeitsüberlastung durch andere Aufgaben begründet worden sind. Die übrigen Mitglieder des Vorstandes und die Rechnungsrevisoren stellen sich für eine Wiederwahl zur Verfügung.

Für die demissionierenden Vorstandsmitglieder werden vom Vorstand folgende Mitglieder zur Wahl in den Vorstand vorgeschlagen:

Dr. H. Stauffer, Dozent für Chemie an der Ingenieurschule (HTL) Burgdorf und langjähriges Mitglied des SchV sowie Dr. H. Pfander, Lektor am Chemischen Institut der Universität Bern.

Beide Herren werden daraufhin einstimmig als neue Mitglieder des Vorstandes gewählt.

Die übrigen Vorstandsmitglieder, nämlich die Herren W. Burri, Ing. Chem. (Quästorat), Dr. J. Druey (Vorsitzender der Wissenschaftlichen Kommission), Prof. Dr. T. Gäumann (Vizepräsident), P. Koller, dipl. Chem. HTL (Aktuar), Dr. M. Rutishauser (Präsident), L. Scheck, dipl. Chem. HTL, und Prof. Dr. W. Simon werden einstimmig und in globo mit Akklamation wiedergewählt und Dr. M. Rutishauser gemäss statutarischer Vorschrift als Präsident des Verbandes mit Applaus bestätigt.

Als ordentliche Rechnungsrevisoren werden gleichfalls einstimmig und mit Applaus wiedergewählt die Herren *Christoph Gut*, dipl. Chem. HTL, und *Dr. H. Zwicky*, desgleichen als Ersatzrevisor Herr *B. Zigerlig*, dipl. Chem. HTL.

7. *Verleihung des Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes für 1976*: Prof. Dr. *W. Simon*, Vorsitzender der Kommission für die Verleihung des Preises des SchV, stellt nach einem kurzen Rückblick auf die bisherigen Preisverleihungen als Preisträger für 1976 *Dr. Hans-Jakob Wirz*, Basel, Mitglied des SchV, vor und überreicht ihm unter dem Applaus der Versammlung den Preis mit einer Laudatio, für welche auf den anschliessenden, redaktionellen Bericht verwiesen wird.

8. *Ausblick auf Tätigkeit 1977/79*: Dr. *J. Druoy*, Vorsitzender der Wissenschaftlichen Kommission des SchV, dankt zunächst den Herren *Dr. H. U. Daeniker* und *Dr. H. Kappeler* von Firma Givaudan Dübendorf AG für die bei ihrer Firma organisierte Wintertagung 1977 des SchV, welche im Anschluss an die Generalversammlung ihren Fortgang nehmen wird und gibt hierauf einen Ausblick auf die geplante Tätigkeit des SchV im laufenden Jahre und in den nächsten Jahren. Für das Jahr 1977 ist noch eine Herbsttagung vorgesehen, für welche ein Besuch der neuen Chemischen Institute der Universität Bern in Aussicht genommen wird. Für das Jahr 1978 stehen auf dem Programm ein Internationales Makromolekulares Symposium (8./9. Juni in Interlaken) sowie das 5. Schweizerische Treffen für Chemie anlässlich der 7. ILMAC, Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie (12.–16. September in der Mustermesse Basel). Für das Jahr 1979 ist ein Internationales Farbensymposium (für den September in Interlaken) vorgesehen. Diese Orientierung wird vom Vorsitzenden verdankt.

9. *Verschiedenes*: Der Vorsitzende teilt mit, dass Prof. Dr. *H. Nitschmann*, in der nächsten Woche seinen 70. Geburtstag feiert. Unter dem Applaus der Versammlung gratuliert er dem Jubilar und dankt ihm für alles, was er als Redaktor der CHIMIA bisher für den SchV getan hat und noch tun wird.

Um 15.12 Uhr kann der Vorsitzende die Versammlung als geschlossen erklären.

Der Protokollführer:  
*E. A. Dünkelberg*, Rechtsanwalt

## Der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1976

Der Preisträger,  
Dr. sc. techn. ETH *Jakob Wirz*,



geboren am 22. Juni 1942, von Gelterkinden BL, Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel, konnte eine Urkunde und den Barpreis von Fr. 5000.– entgegennehmen. Wie die Laudatio aussagt, wurde ihm der Preis verliehen für seine hervorragenden Untersuchungen auf dem Gebiete der Photochemie, insbesondere der photochemischen Darstellung instabiler Verbindungen.

## Chronik

### Ernennungen – Beförderungen

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*. Dr. *Urs P. Wild*, Laboratorium für Physikalische Chemie, wurde vom Assistenzprofessor zum Extraordinarius für Physikalische Chemie ernannt. *Sandoz AG Basel*. Professor *Dr. Roland W. Frei*, Leiter der Analytischen Forschung, hat einen Ruf an die Freie Universität von Amsterdam angenommen. Professor Frei wird den Lehrstuhl für analytische Chemie am 1. Juni 1977 antreten.

### Gestorben

#### Dr. Eduard Ganzoni, Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie, zum Gedenken

Mit *Eduard Ganzoni* hat uns ein Mann verlassen, der am Aufbau und der Entwicklung der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie während 35 Jahren mitwirkte und, in der Mitverantwortung der Geschäftsleitung, diesem Dachverband eines der bedeutendsten Industriezweige unseres Landes sein umfassendes Wissen und seine unermüdliche Schaffenskraft zur Verfügung stellte.

Dr. Eduard Ganzoni verstarb am 31. Januar 1977 in seinem 66. Lebensjahr. Er trat 1940 als Sekretär, unter der Leitung der Herren *Dr. A. Wilhelm* und *Dr. H. Ringier*, in die Dienste des schweizerischen Chemie-Syndikats ein, das durch die damals bereits seit über 40 Jahren bestehende Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie mit Rücksicht auf die Kriegsdrohung ins Leben gerufen wurde. Im Rahmen eines damals noch kleinen Mitarbeiterstabes beschloss 1944 die SGCI die Schaffung eines hauptamtlichen Sekretariats, dessen Leitung Dr. Eduard Ganzoni anvertraut wurde. Unter seiner geschickten Führung wurde die SGCI zu einem anerkannten Gesprächspartner, unter anderem auch im weit gespannten Rahmen der europäischen Integration. Diese Mitarbeit bei den Problemen des europäischen Wirtschaftsverkehrs in der Phase des Nachkriegsaufbaus, im Zuge des Marshall-Plans, veranlasste die Verantwortlichen aus der chemischen Industrie schon in der zweiten Hälfte der fünfziger Jahre, des SGCI-Sekretariat zu vergrössern und auszubauen und Mitarbeiter zu den Verhandlungen des GATT, in die Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) sowie in die zu jener Zeit entstandenen Dachverbände der chemischen Industrie, darunter das Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC), zu entsenden. Während mehreren Jahren betreute Eduard Ganzoni das Sekretariat des CEFIC, das während dieser Zeitspanne seinen Sitz bei der SGCI in Zürich hatte. Dazu präsierte er die Sitzungen der Geschäftsführer der europäischen Chemieverbände. Dank seiner geistigen und menschlichen Qualitäten fand Eduard Ganzoni weit über die Grenzen unseres Landes hinaus Anerkennung und Wertschätzung. Vor Jahresfrist trat er dann in seinen wohlverdienten Ruhestand. Schmerzlich ist, dass sich unsere damaligen Wünsche für eine lange und genussreiche Zeit der Musse nur für ein volles Jahr erfüllten.

*A. Ehrsam*

## Veranstaltungen

### Inland

*Chemische Gesellschaft Zürich*. 20. April 1977: Professor *Dr. E. Schumacher* (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern), Laser-Spektroskopie und -Photochemie von Molekeln und Fragmenten. – 27. April 1977: Professor *Dr. P. N. Rowe* (Department of Chemical Engineering, University College, London), The bubbling fluidised bed as a chemical reactor. – 11. Mai 1977: Professor *Dr. P. Teyssié* (Laboratoire de Chimie Macromoléculaire)

laire et de Catalyse Organique, Université de Liège), Trying to match the performance of nature with catalytic coordination complexes (jeweils am Mittwoch, 17.15 Uhr, im grossen Hörsaal 223 der Chemischen Institute der Universität, Rämistrasse 76).

*Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne*. 4. Mai 1977: Dr. P. Wieland (Ciba-Geigy AG, Basel), Organoboranes in Synthetic Organic Chemistry. – 18. Mai 1977: Dr. J. G. Noltes (Institute for Organic Chemistry TNO, Utrecht), One topic in the field of organometallic chemistry (jeweils Mittwoch, 17.30 Uhr, im Institut de Chimie de l'Université, Place du Château, Lausanne).

## Ausland

### Chemdata 77

10. Symposium über Routineberechnungen und die Anwendung von Computern in der Chemie-Ingenieur-Technik.

Diese Tagung, welche unter dem Thema «Computer Application in the Analysis of Chemical Data and Plants» durchgeführt wird, findet am 9. und 10. Juni 1977 in Helsinki statt. Auskünfte und Anmeldungen sind zu richten an:

Chemdata 77, P. O. Box 28, SF-00131 Helsinki 13, Finnland.

### On-Line Surveillance and Monitoring of Process Plant

Die European Federation of Chemical Engineering führt ihre 187. Tagung vom 26. bis 28. September 1977 in der City University, London, unter dem obgenannten Thema durch. Auskünfte sind zu richten an:

The Conference Secretary, Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London SW1X 8PS, Great Britain.

## Buchbesprechungen

### 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. Vol. 27: Bonding Forces. IV + 217 pages. Bound DM 64,-.

Band 27 der Reihe Structure and Bonding ist dem Thema «Bindungskräfte» gewidmet. In einem kurzen Aufsatz behandeln M. Simonetta und A. Gavezotti die Anwendung von erweiterten Hückelberechnungen für Untersuchungen von Reaktionsmechanismen. Neben einer Reihe von Beispielen aus der organischen Chemie werden auch Anwendungen für Reaktionen mit Schwermetall-Koordinationsverbindungen und zur Behandlung von Problemen der Oberflächenchemie diskutiert. Eine Arbeit von K. D. Warren über «Ligandenfeldtheorie von Metall-Sandwich-Komplexen» bildet den Hauptteil dieses Bandes. Der Autor beschränkt sich auf die Behandlung von  $d^x$ -Systemen, für die eine reichhaltige Dokumentation gegeben wird. Diese umfasst u. a. eine tabellarische Wiedergabe der elektrostatischen Matrix-Elemente der  $d^x$ -Systeme in  $C_{\infty v}$ -Symmetrie, Energieniveaudigramme, die als Grundlage zur Interpretation der optischen Spektren dienen, und ausführliche Diskussionen der magnetischen Suszeptibilitäten, EPR-Spektren, Charge-Transfer-Spektren und Photoelektronenspektren der behandelten Stoffklasse. Der Band enthält weiter einen Aufsatz von O. Ermer über «Berechnung von molekularen Eigenschaften mit der Methode der Kräftefelder. Anwendungen in der organischen Chemie». Nach einer Einführung in das Prinzip der Methode der Kräftefelder ("strain calculations", "force field calculations") beschreibt der Autor eine Reihe von Anwendungen an Kohlenwasserstoffen und gibt einen Ausblick auf die Möglichkeiten dieses Vorgehens zur Behandlung von Polypeptidketten.

K. Wüthrich

## Isomerie

Von H. Daecke. Aus der Reihe: Laborbücher Chemie. XII + 115 Seiten. Verlag Diesterweg/Salle, Frankfurt/Berlin/München/Essen/Hamburg/Zürich 1976. Ringbuchheft.

«Beiträge zur theoretischen und experimentellen Behandlung der Isomerie» lautet der Untertitel des vorliegenden Buches. Der Autor versuchte, Experimente zur Isomerie aus verschiedensten Quellen und ihre theoretische Behandlung miteinander zu verbinden und für die Mittelschulstufe geeignet zusammenzufassen. Der Inhalt ist in zwei Hauptkapitel: Konstitutionsisomerie (mit den Abschnitten Konstitutionsisomerie in der organischen Chemie (Kettenisomerie, Substitutionsisomerie, Isomerie bei Substanzen mit verschiedenartigen funktionellen Gruppen, Ringisomerie), Konstitutionsisomerie in der anorganischen Chemie, Tautomerie) und Stereoisomerie (mit den Abschnitten Geschichte, Optische Isomerie, Geometrische Isomerie, Bedeutung der Konstitution und Konfiguration von Isomeren für ihre physiologische Wirkung) gegliedert mit einer anschliessenden Definitionenliste und 134 Literaturzitate. Die Literatur ist bis 1975 berücksichtigt. Es werden über 50 Praktikums- und Demonstrationsversuche beschrieben. Es handelt sich nicht um neue oder spektakuläre Versuche, aber zu einem bestimmten Thema (z. B. Glucose, Fumar/Maleinsäure etc.) sind alle bisher bekannten Versuche zusammengetragen. Die Versuche sind auf die apparativen und zeitlichen Möglichkeiten der Mittelschule angepasst.

Die Einführung der optischen Isomerie erfolgt ausschliesslich über das asymmetrische Kohlenstoffatom, was von den Experimenten her begreiflich, für die allgemeine theoretische Behandlung – unter Einbezug der anorganischen optischen Isomeren und organischer Stoffe ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom – ungünstig ist.

Die Anorganische Stereochemie wird mit einer Seite Theorie und 4 Seiten Experimenten eher stiefmütterlich behandelt.

Durch die vielen Untertitel und experimentellen Angaben wird der Text stark zergliedert, so dass die theoretischen Zusammenhänge recht mühsam zu finden sind. Eine (tabellarische) Zusammenfassung der Zusammenhänge bei der Konstitutionsisomerie und der Stereoisomerie – vielleicht als Falblatt im Anhang gestaltet – wäre wünschenswert.

Die experimentellen Angaben und theoretischen Erläuterungen sind sorgfältig und leicht verständlich formuliert. Dem Mittelschullehrer wie auch Dozenten der HTL-Stufe oder der unteren Semester einer Hochschule wird das Buch zur Behandlung der Isomerie im Praktikum oder Theorieunterricht wertvolle Anregungen geben.

G. Marx

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Hauptwerk Thorium. Teil C, Lieferung 2: Tertiäre und polynäre Oxide des Thoriums. XVIII + 145 Seiten. Hauptredakteur: R. Keim. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 343,-.

Der vorliegende Ergänzungsband C 2 ist der erste in der Reihe, die dem Element Thorium gewidmet ist. Die Bearbeitung der ternären und polynären Oxide des Thoriums, denen dieser Band gewidmet ist, wurde offenbar beschleunigt wegen der Bedeutung von  $\text{ThO}_2$  und einiger Mischoxide in der Kerntechnik. Es wurde versucht, eine möglichst vollständige Übersicht über das ganze im Titel genannte Gebiet zu vermitteln, indem alle ternären und polynären Metalloxid-Systeme des Thoriums aufgenommen wurden, für die nicht ein neuer Gmelin-Band vorlag. Nun liegt aber für das Element Uran ein neuer Ergänzungsband («Uran» Erg.-Band C 3) vor, so dass die kerntechnisch besonders wichtigen Mischoxide  $\text{ThO}_2$ - $\text{UO}_2$  dort gesucht werden müssen. Der vorliegende Band ist nach Haupt- und Nebengruppenelementen geordnet. Jedes Kapitel beginnt mit einer sowohl deutsch wie englisch abgefassten Zusammenfassung. Die Literatur ist bis Ende 1975 ausgewertet.

H. U. Güdel

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Neue WTW pH Messgeräte

Dank Ausnutzung modernster Schaltungstechnik und Verwendung preisgünstig gewordener elektronischer Bauteile (z. B. Digitalinstrumente) ist es WTW gelungen, eine völlig überarbeitete Serie von pH Messgeräten zu entwickeln, die punkto Bedienungskomfort (Druckknopfschaltung usw.) und Zuverlässigkeit äusserst attraktiv sind:

#### Kleingeräte für Labor und Feld

##### pH 55

ein sehr preisgünstiges Kleinst-pH Meter für orientierende Schnellmessungen mit 1 1.5-V-Batterie für 100 Betriebsstunden. Messbereich pH 0-14, Genauigkeit  $\pm 0.2$ .



##### pH 56

handgrosses Batterie-pH/mV-Messgerät mit gespreiztem Skalenbereich (pH 0-14 und 4-9). Zuverlässige Messungen im Labor und Feld, Genauigkeit bis 0.02 pH, mit 3 handelsüblichen 1.4-V-Zellen, Schreiberanschluss und einfachster Bedienungsweise.

##### pH 40

robustes Labor pH/mV-Meter in Pultform für vielseitige Verwendung.



#### Digital pH-Meter

##### DIGI 520

Präzisions-Digital pH/mV Messgerät für gehobene Ansprüche zum Preise eines ana-



log anzeigenden Gerätes. Genauigkeit  $\pm 0.01$  pH im gesamten Bereich von 0.00 bis 14.00.

##### DIGI 550

ein handliches digitales pH/mV Meter, welches wahlweise netzfrei über eingebaute, aufladbare Kleinakkus oder über Netz betrieben werden kann. Netzfrier Betrieb ca. 12 Std. Bereich pH 0.00-14.00  $\pm 0.01$ .

##### DIGI 610

Digital-Laborgerät mit Einschubcharakteristik: je nach Wahl des Einschubs kann mit dem selben Gerät pH/mV, Sauerstoff, Leitfähigkeit oder Temperatur gemessen werden.

#### Netzfrei registrierende Geräte

Chemograph und Combigraph sind netzfrei arbeitende Messgeräte mit eingebautem Schreiber. Anwendungsgebiet: Überwachung des pH beim Ablauf von Fabriken, in Flüssen, Kanälen usw., a. W. kombinierbar mit Temperatur-, Sauerstoff- und Leitfähigkeitsmessung (Elektrolytbelastung).

#### Leserdienst 19

### Feldstärke-Messgerät Stato I

Mit diesem handlichen, nach der Influenzmethode arbeitenden Staticmessgerät, können verlustfrei elektrostatische Aufladungen, Felder und Potentiale berührungslos gemessen werden.

Das Gerät ist einfach bedienbar, netzunabhängig und mit einem aufladbaren Nickel-Cadmium Akkumulator ausgerüstet.



Stato I ist mit einem übersichtlichen Anzeigeinstrument versehen, zur Messung von hohen und niedrigen Aufladungen sowie Bestimmung der Polarität als auch der Prüfung des Ladezustandes des eingebauten Akkus.

Stato I ist ein unentbehrlicher Helfer in der Textil-, Papier- und Verpackungsindustrie sowie bei der Verarbeitung von Kunststoffen und Chemikalien, kurz überall dort, wo Aufladungen zu Produktionsstörungen und zu Brand- und Explosionsgefahren führen können.

#### Technische Daten:

Messbereiche: 0 bis 1 KV/0 bis 10 KV/  
Polarität/Akkukontrolle  
Gewicht: 400 g  
Masse: 150/80/60 mm  
Messkopf:  $\varnothing 20 \times 30$  mm  
Betr. Spannung: 6 Volt =  
Zubehör: Netzgerät mit Kabel und Steckern zur Aufladung des Ni/Cd-Akkus.  
Technische Änderungen vorbehalten.

#### Leserdienst 20

### Digitale Coulombmeter

Dieses Gerät wurde speziell für Elektrophorese und galvanische Anstalten von Edelmetallen entwickelt. Komplet transistorisiert, akzeptiert Eingangsströme bis max. 30 A (Spezialwerte auf Anfrage). Die LED Anzeige gibt kontinuierlich den Coulomb-Wert ( $AS = Cb = \int_{t_0}^{t_1} A$ ) an mit einer Auflösung von  $\pm 1$  digit. Nach Erreichen der eingestellten Messzeit stoppt das Gerät zu zählen, und eine Warnlampe informiert gleichzeitig, dass der Vorgang beendet ist.



Dieser Wert erlaubt die Überwachung vom Badzustand. Der Wirkungsgrad mg/Cb lässt sich dann einfach wie folgend berechnen:

$$\text{mg/Cb} = \frac{B - A}{C}$$

wobei

A = Gewicht vor dem Galvanisieren

B = Gewicht nach dem Galvanisieren

C = Anzahl gemessene Coulomb während dem Galvanisierungs-Vorgang

**Technische Daten:**

Netzbetrieb: 220 V/50 Hz  
 Einstellbare Messzeiten:  
 60/120/240/480 Sek. und unendlich mit einer  
 Genauigkeit von  $\pm 0,02\%$  Vollausschlag  
 Messbereich: 0 bis 999 Coulomb  
 Auflösung:  $\pm 1$  digit (Cb)  
 Arbeitstemperatur: 0–45°C  
 Nullpunkt-Reset Temperaturkoeffizient:  
 $\pm 250$  ppm/°C V. A.  
 Abmessungen: 250 × 200 × 90 mm/3,3 kg

**Leserdienst 21****Low-Cost Kryostate für Spektroskopie**

Die Kryostate der CF100 Serie bis 3.0°K eignen sich für spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen im X, UV, VIS und IR Wellenlängenbereich.



Die Kühleinheit enthält einen Wärmeaustauscher, einen Probenhalter, ein Strahlungsschild und einen Vakuumanschluss. Gekühlt wird durch Heliumzirkulation, wobei das Strahlungsschild durch die (verbrauchten) Helium-Gase gekühlt wird, wodurch die Notwendigkeit für einen sekundären Kühlkreislauf für denselben entfällt. Ein Anschlussstutzen für elektrische Leitungen zur Probe ist ebenfalls vorhanden. Eine grosse Anzahl verschiedener Fenster ist verfügbar. Da diese auswechselbar sind, können mit dem gleichen Kryostaten Versuche in verschiedenen Wellenlängenbereichen ausgeführt werden. Die kleinen Abmessungen machen es ferner möglich, diese in praktisch sämtliche Spektrometer leicht einzubauen.

Zusätzlich zum eigentlichen Kryostaten werden eine digital-anzeigende Temperaturkontrolleinheit, ein Helium-Zufuhrregler sowie sämtliche benötigten Anschlussleitungen als ein in sich geschlossenes System angeboten. Damit lassen sich im Bereich 3.0–300°K beliebige Temperaturen mit 0.1°K Genauigkeit kontinuierlich einstellen und mühelos kontrollieren.

Dank der hervorragenden Konstruktionsmerkmale zeichnen sich diese Kryostaten nicht nur durch ausgezeichnete Leistungen, sondern auch durch ansprechende Preise aus.

**Leserdienst 28****Problemlose Leitfähigkeitsmessung mit Multielektrodengeber**

Die neue Geräteserie 8263/8247 der Firma Polymetron AG basiert auf dem Multielektroden-Messprinzip. Die Stromzuführung zu den Elektroden und die Spannungsmessung sind voneinander getrennt. Störungen, die durch Polarisation der Elektroden bisher häufig aufgetreten sind, werden bei diesem Messprinzip ausgeschlossen. Dank der geregelten Stromzuführung ist die Messung auch gegen partielle Verschmutzung, wie Ablagerungen und Krustenbildung auf den Elektroden, weitgehend unempfindlich. Wird zum Beispiel die Elektrodenoberfläche siebenmal verkleinert, so ändert sich der mit diesem System gemessene Wert um maximal 16%. Mit den konventionellen 2-Elektroden-Systemen beträgt der Messfehler rund 62% und mit den auf dem Markt befindlichen 4-Elektroden-Systemen immerhin noch 46%. Die neuartige geometrische Konstruktion des Multielektrodengebers Typ 8330 (siehe Bild), bei der alle Elektroden auf einer Ebene angebracht sind, ist einerseits für die oben erwähnten Vorteile mitverantwortlich und erlaubt andererseits den einfachen Einbau in Rohrleitungen und offene Gefässe.



Alle Messbereiche von 0–10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bis 0–1 S/cm können mit dem Multielektrodengeber Typ 8330 durch einfaches Umschalten im Leitfähigkeitsmessumformer Typ 8247 bzw. 8263 gewählt werden. Das Gerät Typ 8247 im spritzwasserdichten Kunststoffgehäuse ist mit einem Schaltpunkt und mit einem Messwertanzeiger (linear) ausgerüstet. Das Gerät Typ 8263 im robusten

Silumin-Gussgehäuse ist zusätzlich mit der Möglichkeit für Bereichsverschiebung sowie Skalenspreizung versehen und die Temperaturkompensation kann auf verschiedene Elektrolyte abgestimmt werden.

**Leserdienst 29****Neue Analysenwaage: Vereinfachtes Wägen ohne Arretierung**

Mit der fortschreitenden Rationalisierung wächst das Interesse an Präzisionsgeräten, deren Bedienung rasch begriffen wird und Fehlhandierungen weitgehend ausschliesst. Vereinfachte, robuste Modelle zu niedrigem Anschaffungspreis entsprechen heute den Wünschen eines bedeutenden Benutzerkreises.

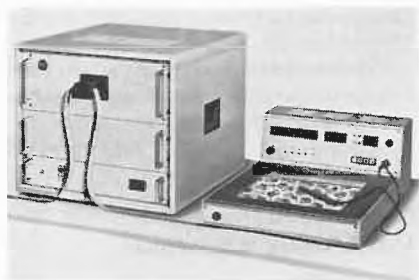


Die Mettler Instrumente AG, Greifensee, hat nach Beobachtung dieser Entwicklung die Analysenwaage H80 mit einem Wägebereich von 160 g auf den Markt gebracht. Dank neuartiger Konstruktion im Waagenaufbau muss zwischen den Wägungen und für das Schalten der Gewichte der Waagebalken nicht arretiert werden. Der Benutzer dreht sorglos solange an den entsprechenden Knöpfen (ohne Vorwägung), bis die Skala einschwingt. Die Waage arbeitet zuverlässig nach dem Substitutionsprinzip mit einer Ablesbarkeit von 0,1 mg. Auch die Anzeige bringt eine vereinfachende Besonderheit: sämtliche Ziffern werden ins Ablesfeld projiziert und ergeben ein klares, einheitliches Wägeresultat. Der Benutzer der H80 verfügt über einen grossen Wägeraum mit hohem Schalenbügel und über eine grosse Waagschale für voluminöse Gefässe. Es kann mit Bechergläsern bis zu 600 ml und Messkolben bis zu 200 ml gearbeitet werden. Die Schalenbremse bleibt durch einen spezifisch wirksamen Magneten oberhalb des Schalenbügels dauernd in Funktion.

Die äusserst robuste Bauart und grosse Vibrationsbeständigkeit ermöglichen einen vielseitigen Einsatz der Waage bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen. Wartung und Reinigung sind auf ein Minimum beschränkt.

**Leserdienst 30****Halbautomatisches Bildanalyse-System Leitz-ASM**

Die vollautomatische quantitative Analyse komplexer Bildmuster oder schwach kon-



trastierter Bilder erfordert häufig einen erheblichen gerätetechnischen Aufwand. Beim Leitz-ASM wurde dieser Aufwand auf ein Minimum reduziert. Die Selektion der Bildkomponenten erfolgt durch manuelles Umrunden. Die eigentliche Messaufgabe wird von dem Gerät automatisch gelöst, wobei die gesamte Datenverarbeitung dem jeweiligen Problem angepasst werden kann. Das System ist grundsätzlich nicht an eine bestimmte bilderzeugende Einrichtung (z. B. Mikroskop) gebunden, sondern kann auch im Makrobereich universell eingesetzt werden. **Leserdienst 31**

### Optischer Tachometer

Neu auf den Markt gekommen ist ein optischer Tachometer, der ohne mechanische Kopplung zu einem vernünftigen Preis die berührungslose Drehzahlmessung rotierender Teile verwirklicht. Das batteriebetriebene handliche Gerät arbeitet mit Lichtemission und Reflexsignal auf dem rotierenden Teil. Der optische Tachometer lässt sich in drei Bereichen zwischen 17 und 1700  $s^{-1}$  vorwählen und seine Genauigkeit liegt bei  $\pm 2\%$  bezogen auf den jeweiligen Messbereich zwischen 0 bis 70°C. Der optische Tachometer wird mit analoger oder digitaler Anzeige geliefert. **Leserdienst 32**

### Neue Tischzentrifuge mit Kühlzusatz, Modell TJ-6

Beckman – weltweit renommiert in der Zentrifugentechnik – setzt mit der Tischzentrifuge TJ-6 wiederum neue Maßstäbe. Die TJ-6 nimmt wesentlich mehr Röhren und Volumen auf – gegenüber herkömmlichen Tischgeräten verfügt sie über ein beträchtliches höheres Fassungsvermögen.



Ihr zusätzlicher, entscheidender Vorzug: Sie kann mit und ohne Kühlaggregat ge-

liefert werden. Dadurch sind mit einer Tischzentrifuge jetzt Trennungen möglich, die bisher nur in grossen und teuren Kühlzentrifugen durchführbar waren.

Die TJ-6 ist das jüngste Modell einer Reihe von Zentrifugen, mit denen sich Beckman Anerkennung als führender Zentrifugenhersteller für die klinische Chemie, die biomedizinische Forschung und die industrielle Anwendung erwarb.

*Weitere Besonderheiten:*

- Grosses Fassungsvermögen – bis zu 960 ml.
- Mit Hilfe der in Querbügeln eingehängten Metallbecher können im Horizontalrotor auch 100-ml-Flaschen untergebracht werden.
- Drehzahlen bis zu 100  $s^{-1}$  – relative Zentrifugalbeschleunigungen bis zu 4960 g.
- Maximale Betriebssicherheit durch dickwandiges Stahlgehäuse.
- Automatische Unwucht-Abschaltung sowie Verriegelungssystem. Kompakte Flachbauweise – Höhe bis zur Rotorkammer-Oberkante nur 318 mm.
- Mit dem neuen Röhrenträger «Maxi-Carrier» kann eine grosse Anzahl von Röhren der unterschiedlichsten Grössen in einem Rotor zentrifugiert werden – z. B. 120 RIA-Röhren 12 x 75 mm.
- Beim Kühlmodell sind Kammertemperaturen zwischen 2° und 12°C vorwählbar.
- Einfache Reinigung durch herausnehmbare Rotorkammer.

Eine Broschüre in englischer Sprache, die das Modell TJ-6 ausführlich beschreibt, ist auf Wunsch von der Firma Beckman Instruments kostenlos erhältlich mit:

**Leserdienst 33**

### Aufklappbarer Rohröfen

Der Rohröfen RoK/A erreicht eine Nenntemperatur von 1100°C, ist aufklappbar



und dient deshalb vorwiegend zum Beheizen von Reaktionsröhren mit komplizierten Anschlüssen. Die Heizelemente liegen in Mehrlochkörpern, deren Kanäle nach innen offen sind. Rohröfen RoK/A werden mit Nenndurchmessern von 40 und 60 mm sowie in beheizten Längen von 300 und 600 mm geliefert. Das eingebaute Thermoelement kann mit Temperaturmess- und -regeleinrichtungen verbunden werden.

Das Heraeus-Programm enthält weitere Rohröfen, auch mit SiC-Heizelementen sowie mit Mo- und Edelmetalleheizwicklungen für Temperaturen bis 1750°C.

**Leserdienst 34**

### Automatische Extraktionsapparatur

In den letzten Jahren müssen sich die Kontroll-Laboratorien, insbesondere diejenigen der pharmazeutischen Industrie, mit einer steigenden Anzahl Analysen befassen.



Um diesen ständigen Zuwachs zu bewältigen, werden für die Gehaltsbestimmungen von Wirkstoffen in Präparaten vermehrt automatische Geräte herangezogen, welche 10 bis 120 Proben pro Stunde analysieren. Da eine Vorrichtung zur Probenvorbereitung in einem der Analysenfrequenz angepassten Rhythmus fehlte, wurde eine Extraktionsapparatur entwickelt, die das Herauslösen von Wirkstoffen aus Arzneiförmlingen erleichtert. Damit können gleichzeitig bis zu 30 Arzneiförmlinge einzeln in einer geeigneten Menge Lösungsmittel zermalmt und aufgeschwemmt werden. Die Dauer und der Ablauf der Extraktionen sind frei programmierbar.

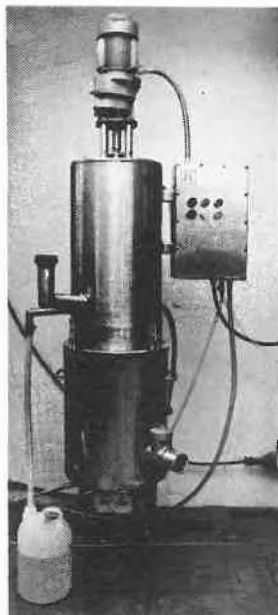
Das Gerät kann in pharmazeutischen Betrieben, in der Lebensmittelindustrie, in der Agrochemie und in gewissen Sparten der klinischen Chemie eingesetzt werden.

**Leserdienst 35**

### Vollautomatischer Destillierapparat

Der neue Solbox-Verdampfer eignet sich besonders für die Rückgewinnung sehr stark verschmutzter Lösungsmittel, wie sie z. B. in der chemischen Farbindustrie, aber auch in Plastikverarbeiter-Betrieben, Druckereien und mechanischen Werkstätten anfallen.

Die Verschmutzungen können gelöst oder suspendiert, nieder- oder hochviskos sein, ein kräftiger Rührer/Schaber sorgt dafür, dass auch bei hochviskosen oder verkrustenden Medien ein guter Wärmeübergang stattfindet, und dass keine örtlichen Überhitzungen und Siedeverzüge auftreten. Ein gut konstruierter Kondensator vermeidet bei schaumbildenden Flüssigkeiten eine erneute Verschmutzung, so dass immer ein einwandfreies Produkt erhalten wird. Der



Apparat ist aus rostfreiem Stahl (1.4301) gebaut und wird elektrisch beheizt. Zahlreiche Sicherheitsmassnahmen erlauben es, den Solbox ohne Überwachung zu betreiben. So steht z. B. der gesamte elektrische Teil unter einem Luftdruck von 0,2 Atü. Falls Luftüberdruck oder Kühlwasserstrom ausfallen sollten, stellt der Apparat automatisch ab, wie auch beim Auftreten von zu hohen Temperaturen oder bei Überlastung des Rührmotors. Zur Reinigung kann der Solbox mit wenigen Handgriffen vollständig geöffnet werden; üblicherweise werden aber die Rückstände durch ein Ablassventil entfernt. Der Solbox in der Standardausführung bewältigt pro Tag bis zu 100 Liter verschmutztes Lösungsmittel. Auf Anfrage sind auch grössere Modelle erhältlich.

Leserdienst 36

### Hochreines Wasser für das Laboratorium

Nicht nur im Produktionsbereich der Elektronik-Industrie wird hochreines Wasser benötigt.

Für die Herstellung der empfindlichen MOS und ähnlicher Elemente gelten hohe Qualitätsanforderungen für Wasser. Der Widerstandswert muss über 15 Megohm/cm liegen. Das Wasser muss frei sein von allen Kontaminanten und Bakterien mit einer Grösse über  $0,45 \mu\text{m}$  und in Mengen bis zu 15 l/min zur Verfügung stehen. Seit einigen Jahren findet das Super-Q System von Millipore, das diesen Anforderungen entspricht, in zunehmendem Masse in der Industrie Verwendung.

Jetzt gibt es ein ähnliches System in kleinerer Ausführung, das nach Angabe des Herstellers die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit von Labortests, bei denen Wasser als Reagenz oder zur Verdünnung eingesetzt wird, erheblich erhöht. Das

System soll hervorragend für Arbeiten mit Gewebekulturen, für die Oberflächenchemie, die Atomabsorption, die Flüssigkeitschromatographie und ähnliche Anwendungen, bei denen selbst geringste Spuren von Verunreinigungen die Testergebnisse beeinträchtigen können, geeignet sein. Das System trägt die Bezeichnung Milli-Q. Es wird mit vorbehandeltem Wasser aus einer Umkehr-Osmose-Einheit, aus einer Destille oder aus einer Vollentsalzungsanlage gespeist und bewirkt eine Hochreinigung des Wassers auf eine Qualität, die alle bekannten internationalen Normen, einschliesslich BSI, CAP und ASTM übertrifft.

Das System besteht aus genau aufeinander abgestimmten Elementen mit Aktivkohle und stark sauren/stark basischen Ionenaustauscherharzen zur Entfernung gelöster organischer und ionischer Kontaminanten. Direkt vor dem Auslass ist eine Twin-90 Einweg-Filtereinheit installiert, die alle Partikel und Mikroorganismen mit einer Grösse über  $0,22 \mu\text{m}$  entfernt.

Die Wasserqualität wird kontinuierlich mit Hilfe eines Widerstandsmessgerätes überwacht. Dieses ist entweder mit einer Anzeigeleuchte, die bei einem bestimmten Widerstandswert anspricht, oder mit einem Meg-O-Meter Anzeigegerät verbunden.

Hochreines Wasser steht kontinuierlich in Mengen von 1,5 l/min zur Verfügung.

Eine eingehende Beschreibung des Milli-Q Systems mit einem Vergleich zwischen herkömmlichen Methoden zur Wasseraufbereitung und dieser neuen Konzeption finden Sie in der Broschüre PB 430, die Sie anfordern können mit **Leserdienst 43**

### Neue Umkehr-Osmose-Einheit von Millipore

Das in Europa neu auf den Markt gekommene Milli-RO 80-System ist eine Umkehr-Osmose-Einheit der Firma Millipore, die mit Leitungswasser eingespeist wird und 80 l reines Wasser pro Stunde erzeugt.

Das System enthält zwei Umkehr-Osmose-Patronen aus Hohlfasermaterial in Parallelschaltung. Eine eingebaute Zentrifugalpumpe erzeugt den benötigten Betriebsdruck von 14 bar. Die Pumpe ist mit einem Trockenlaufschutz versehen.

Um die Standzeit der Umkehr-Osmose-Patronen zu erhöhen (bei optimalen Speisewasserbedingungen beträgt die garantierte Mindeststandzeit sechs Monate) steht ein geeignetes Vorfiltrationssystem zur Verfügung. Dieses System dient zur zweistufigen Vorfiltration des Speisewassers, um den grössten Teil der suspendierten Substanzen und Mikroorganismen zu entfernen, die sonst die Durchflusskanäle der Umkehr-Osmose-Patronen blockieren oder verunreinigen können.

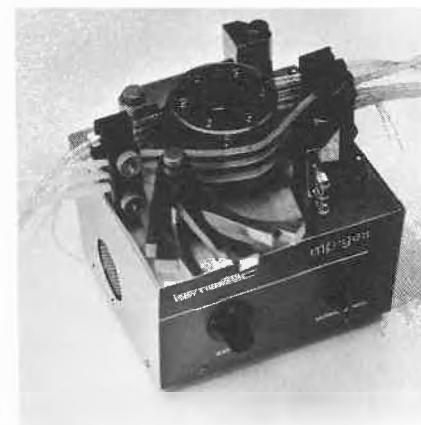
Milli-RO 80 Systeme entfernen 95–98 % der polyvalenten Ionen; 80–90 % der mono-

valenten Ionen, alle gelösten organischen Substanzen mit einem Molekulargewicht über 300, Partikel, Kolloide, Mikroorganismen und Pyrogene. Die Wasserqualität ist für allgemeine Laborarbeiten geeignet. Wenn die einschlägigen Richtlinien dies zulassen, kann dieses Wasser auch für alle Anwendungen eingesetzt werden, für die pyrogenfreies Wasser gefordert ist.

Die Broschüre PB 804, die eine genaue Beschreibung des Systems enthält, können Sie anfordern mit: **Leserdienst 44**

### Ismatec-Universal-Schlauchpumpe MP/GES

Die einzelnen einstellbaren Schlauchbetten gestatten bei gleichzeitiger Verwendung unterschiedlicher Schlauchdurchmesser und Materialien, jeden Schlauch optimal zu justieren, und lassen sich zum Einlegen der Schläuche ausschwenken.



Förderleistung: 0,3–3000 ml/Min.

Antrieb: stufenlos einstellbar

3 verschiedene Schlauchbettgarnituren – jeweils 2 davon wahlweise aufsteckbar – bis 10 Schläuche.

Leserdienst 45

### Labor-Federklemmen

Mit den leicht benutzbaren Labor-Federklemmen einer britischen Firma wird die Beschädigungsgefahr für teure Labor-Glasgefässe stark reduziert.

Durch Handdruck, der an den Klemmbacken angewendet wird, öffnen und schliessen sich die Rexaloy-Klemmen am Glasgefäss, und sie werden mit einer einzigen Schraube angezogen; hierdurch ergeben sich weit weniger Ausrichtungsfehler, und die Gefahr des zu strammen Anziehens, wie bei herkömmlichen Klemmen mit zwei Schrauben, besteht nicht.

Es sind vier Modelle lieferbar, die sämtlich über gummi-, plast- oder korküberzogene Dreizack-Klemmbacken verfügen; die Klemmköpfe sind Gussstücke aus Al-Legierung. Drei Modelle zeichnen sich durch Schäfte aus Al-Legierung aus, das vierte durch einen Schaft aus rostfreiem Stahl. **Leserdienst 46**

### Neuartiger Schlauchhalter: Der patentierte Hamilton Tubing Clip

Der von der Hamilton Bonaduz AG neu auf den Markt gebrachte Schlauch-Clip ermöglicht das problemlose und schnelle Fixieren von Schläuchen verschiedener Durchmesser an Bechergläsern, Saugflaschen, Erlenmeyern, Vorratsgefässen, Laborarmaturen etc. Der Schlauch-Clip wird auf Gefässe mit einer Wandstärke bis zu 4 mm gesteckt:



Die Schläuche werden durch den Clip geführt, gehalten und geklemmt. Die Erfindung des Hamilton Schlauch-Clip bedeutet das Ende von Schlauchfixierungen mit Klebeband, Wäsche- und Büroklammern oder sonstigem Bastelmaterial. Die Einführung des Hamilton Schlauch-Clip im Labor spart Zeit und Geld, denn abgerisene oder geknickte Schläuche und auslaufende Flüssigkeiten sind damit ausgeschlossen. **Leserdienst 47**

### Schutzbrillen für Arbeiten mit Laserstrahlen

Laser finden seit geraumer Zeit bei vielen Arbeiten Verwendung. Fast täglich kommen neue Verwendungszwecke hinzu, wo der Laser herkömmliche Methoden ersetzen kann. Da es verschiedene Lasertypen gibt, ist es notwendig geworden, entsprechende Filtergläser für den Augenschutz zu schaffen. *Winter Optik* bietet diese Gläser für folgende Lasertypen an:

- LF Orange-Filter  
für Bereich 514,5 nm (Argonlaser und alle UV-Laser)
- LF Rot-Filter  
für Bereich 568,2 nm (Kryptonlaser)
- LF Schulfilter  
für Bereich 632,8 nm (HeNe Laser)
- LF Universalfilter  
für Bereich 632,8 nm (HeNe Laser),  
647,1 nm (Kryptonlaser), 694,3 nm (Ru-

binlaser), 850,0 nm (GaAs Laser), 1060,0 nm (Glaslaser)  
- LF Universal oder Quarzglas für CO<sub>2</sub> Laser 10600,0 nm

Die dazugehörigen lichtundurchlässigen Brillen zu den obenerwähnten Gläsern erhalten Sie bei der Finslerchemie AG, 8153 Rümlang, der Vertreterin der *Winter Optik*. Bei derselben Adresse erhalten Sie auch detaillierte Angaben über Laseremission, Filtertransmission, Lichttransmission und optischer Dichte der Lasergläser. **Leserdienst 48**

### Ein neuer Sammelkatalog von Beckman

Ein neuer 28seitiger bebildeter Sammelkatalog in englischer Sprache, der einen Überblick über ihr Gesamtfabrikationsprogramm gewährt, ist nun von der Firma Beckman Instruments kostenlos erhältlich. Das Sachverzeichnis in alphabetischer Reihenfolge erlaubt ein schnelles Aufsuchen der jeweils gewünschten Produktinformation.

Neun Seiten sind der Beschreibung einer ganzen Reihe von Analysengeräten gewidmet, und zwar einschliesslich pH-Meter, Spektralphotometer, Flüssigkeitsszintillationszähler und Zentrifugen.

Ebenfalls ausführlich beschrieben sind Gasanalysatoren und andere physiologische Überwachungsgeräte sowie klinisch-chemische Messgeräte, wie z. B. Enzym-, Glukose- und Harnstoff-N-Analysatoren.

Sechs Seiten sind für die Verfahrenstechnik reserviert: Luft- und Wasserüberwachungsgeräte, Prozessanalysatoren und Messgeräte für Landwirtschaft und Meereskunde.

Drei Seiten umfassen die Elektronik: Bauteile, Prüf- und Messgeräte, Digitalanzeigen, Wheatstonsche Messbrücken und Feuchtigkeitsmessgeräte.

Jede einzelne Gerätebeschreibung trägt die Referenznummer der jeweils einschlägigen Literatur. Dieser Sammelkatalog dient nicht nur als wertvolles Nachschlagewerk für das Beckman-Geräteprogramm, sondern gewährt auch einen Einblick in die langjährigen Firmenerfahrungen auf dem Gebiet der Qualitätslabormessgeräte für Medizin, Industrie, Forschung und Lehre. **Leserdienst 49**

### Wacker 3 × 1 – Das Lösemittel mit dem Sicherheitsvorsprung

... unter diesem Titel bringt die Wacker-Chemie GmbH, München, eine neue 14-seitige reichhaltig farbig bebilderte Broschüre im DIN-A4-Format heraus.

Geringe Toxizität, kein Flammpunkt nach DIN 51584, DIN 51755 und DIN 51758 sowie weitgehend universelle Anwendung sind nur einige Vorteile, die der Sicherheit des Menschen bei der Arbeit im Betrieb zugutekommen.

Wie auch immer entfettet wird, z. B. kalt wie beim Wischen, Tauchen, Pinseln, oder heiss in Anlagen, im Tauch- und Dampfentfettungsverfahren, Wacker 3 × 1 sorgt für eine einwandfreie kostengünstige und saubere Lösung.

Alle Branchen von A-Z, die mit der Entfettung von Metall, Textilien, Kunststoffen und Metall-Kunststoff-Kombinationen zu tun haben, ebenso wie die Hersteller chemisch-technischer Produkte, werden von den Hinweisen in der Druckschrift angesprochen.

Anschrift für den kostenlosen Bezug:

**Leserdienst 50**

### I. C. I. Methylenchlorid in Europa

Aufgrund einer erheblich vergrösserten Produktionskapazität ist I. C. I. ab jetzt in der Lage, Methylenchlorid in ganz Westeuropa zu liefern!

Bereits einer der führenden Methylenchlorid-Lieferanten der Welt, hat I. C. I. ihre Produktionskapazität noch erweitert, um auch bei einer Materialverknappung einen grossen Teil des europäischen Bedarfes decken zu können!

I. C. I. Methylenchlorid, weit verbreitet in verschiedensten Industriezweigen, wird durch das gut ausgebaute Verkaufs- und Kundendienstnetz der I. C. I. in ganz Westeuropa vertrieben. **Leserdienst 51**

### Albegal DS®

Albegal DS® ist ein neues Spezialprodukt für das einbadige Waschen und Färben von Wolle und deren Mischungen mit anderen Fasern.

Albegal DS® ermöglicht zeit- und kostensparendes Arbeiten durch den Wegfall separater Waschprozesse.

Albegal DS® ergibt bessere Warenstruktur durch verkürzte Behandlungszeiten. **Leserdienst 52**

### Neue Beckman Chemikalien für Dichtegradientenzentrifugation

Eine neue Reihe von Qualitätschemikalien zur Anwendung bei der Dichtegradientenzentrifugation – eine wirksame Methode zur Trennung von Makromolekülen und Zellbestandteilen – wurden von der Firma Beckman Instruments auf den Markt gebracht.

Diese Chemikalien sind ultrarein und geben keinerlei optische Störeffekte, was bei Dichtegradientenbestimmungen erforderlich ist.

Das neue Chemikalienprogramm umfasst: Sucrose, Cäsiumacetat, Cäsiumbromid, Cäsiumchlorid, Cäsiumjodid, Cäsiumformiat, Cäsiumsulfat, Rubidiumbromid, Rubidiumchlorid und Cäsiumchlorid für Szintillationsanalysen. **Leserdienst 53**

## Mess- und Regeltechnik

### Messstellenumschalter Serie 6000

Diese elektronischen Messstellenumschalter ermöglichen ein augenblickliches Abfragen von 10 bis 1000 Messstellen mittels Drucktasten, wobei eine elektronische Verriegelung die Messstelle bis zur Betätigung einer anderen Taste festhält. Die angewählte Messstelle wird durch Aufleuchten der gedrückten Taste angezeigt.

Die Geräte sind zum Anschluss an alle Messwertgeber geeignet, die ein kontinuierliches elektrisches Signal erzeugen. Damit ergeben sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für die Verfahrensteuerung in Chemie, Petrochemie, Nahrungsmittelindustrie und auf vielen anderen Gebieten, bei denen die Werte von Temperatur, Druck, Füllstand, Durchfluss usw. gemessen oder weiterverarbeitet werden sollen. Besonders geeignet sind die Geräte dieser Serie für Überwachungszentralen, da jeweils nur eine Taste zur Überprüfung einer Messstelle betätigt werden muss. Die Signalausgabe kann über Analog- oder Digitalgeräte, Schreiber, Datenerfassungssysteme oder Rechner erfolgen.

#### Technische Daten:

Netzanschluss 220 V/50 Hz (umschaltbar auf 110 V) oder 15 bis 28 V =

Messstellenumschaltung zweipolig oder dreipolig

Messstellensignal  $U_{\min} = 5 \mu\text{V}$ ,

$U_{\max} = 200 \text{ V} = 125 \text{ V} \sim$

Maximalstrom pro Messstelle 500 mA

Maximaleistung pro Messstelle 10 VA bzw. 10 W =

Umgebungstemperatur 10 bis 60°C

Abmessungen: Breite 483 mm, Lochabstand 465 mm für Einbau in 19" Gestelle, Tiefe 292 mm, Höhe 129 mm (50 Messstellen), 262 mm (100 Messstellen)

Die Geräte werden als Einschub für 19" Gestelle geliefert. Der Anschluss der Messstelleneingänge erfolgt durch Vielfachsteckverbinder auf der Gehäuserückseite, wo sich auch Ausgangsklemmen und Netzanschluss befinden.

Durch Verwendung von CMOS-Technik und Reedrelais sind hohe Schaltgeschwindigkeiten gewährleistet, wobei trotzdem 500 mA beliebig lange über eine eingeschaltete Messstelle fließen können. Andererseits werden die Kontaktwiderstände durch die Verwendung von Rhodium minimal gehalten. Die Lebensdauer der Kontakte liegt bei mehreren Millionen Schaltungen.

#### Sonderausführungen:

Prüfungsmöglichkeit der Eingänge auf Masseschluss, BCD-Ausgänge, Thermoelement-Vergleichsstellen usw.

Als Serie 7000 ist die gleiche Technik mit Drucktasten zum Einbau in Mosaikschalttafeln bzw. Messwartenschaltbilder lieferbar.

Leserdienst 57

### Prüfdruckmessgeräte

In der modernen technischen Betriebsüberwachung sind Druckmessgeräte vielfältig im Einsatz. Sie sind notwendig, um einen störungsfreien Betriebsablauf zu gewährleisten; sie dienen der Kontrolle, der Steuerung oder Regelung von Prozessvorgängen in der Verfahrenstechnik, auf den Gebieten der Hydraulik, der Energiewirtschaft, der Nahrungsmittelindustrie, also in allen Zweigen der industriellen Güterherstellung.

Betriebsdruckmessgeräte sollen periodisch auf ihre Zuverlässigkeit kontrolliert werden. In vielen Fällen wacht der Gesetzgeber darüber, damit Schäden für Mensch und Umwelt verhütet werden. Z. B. sind für den Betrieb von Druckbehältern und Dampfkesseln besondere Auflagen bezüglich der Druckmessgeräte zu erfüllen, die im allgemeinen vom Technischen Überwachungsverein übernommen werden. Dazu werden Prüfdruckmessgeräte angeboten, die die Kontrolle an der Messstelle ermöglichen. Voraussetzung ist, dass das Absperrorgan vor dem zu prüfenden Betriebsdruckmessgerät mit einem Prüfanschluss versehen ist (nach Norm Zapfen M 20 × 1,5; gebräuchlich auch Flansche 60 × 25 × 10 und Oval- und Rundflansche unterschiedlicher Abmessungen).

Das Prüfdruckmessgerät ist ein Feindruckmessgerät Klasse 0,6 einschliesslich einem seitlich angebauten Ventil mit genormtem Prüfanschluss M 20 × 1,5 und Spannmuffe. Ein Zifferblatt mit Feinteilung und der Schneidzeiger gewährleisten eine genaue Messwertablesung.

Eine Weiterentwicklung ist das Kontroll-Prüfdruckmessgerät. Es ist mit zwei Messwerken bestückt, die sich gegenseitig kontrollieren. Der Gleichlauf beider Schneidzeiger auf einer Skala innerhalb  $\pm 0,3\%$  der zulässigen Verkehrsfehlergrenze garantiert die Messgenauigkeit des Messgeräts.

Sowohl die Prüfdruckmessgeräte als auch die Kontroll-Prüfdruckmessgeräte mit Anzeigebereichen von 0...1,0 bar bis 0...1000 bar werden in einem handlichen Koffer geliefert, der auch notwendige Anschlussbauteile und Zwischenstücke für nicht norm-



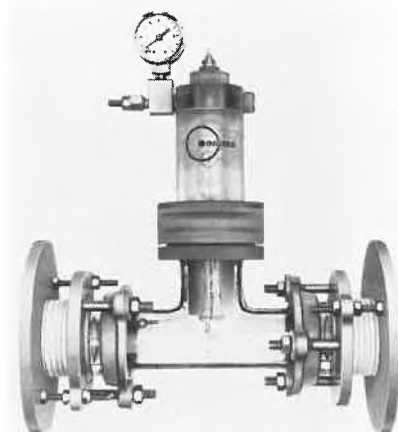
gerechte, aber im In- und Ausland gebräuchliche Prüfanschlüsse beinhaltet.

Solch ein Prüfsatz gehört zur Standardausrüstung eines jeden verantwortungsvollen Sicherheitsbeauftragten beim Technischen Überwachungsverein, in Kraftwerken und anderen Industrien.

Leserdienst 58

### pH transparent gemessen

Wer unter Druck pH messen will, braucht einen Gegendruck. Andernfalls dringt die zu messende Flüssigkeit durch das Diaphragma in den Bezugselektroden teil der Messkette ein und kann den Tod der Elektrode herbeiführen. Also setzt man das Elektrodenoberteil mit seinem offenen Elektrolyt-Nachfüll-Loch unter eine Luftdruck-Glocke.



Bei dem abgebildeten brandneuen Geber sind alle entscheidenden Teile aus Glas oder Teflon. Korrosionssicherer geht es nimmer mehr. Dass solch ein gläsernes T-Stück ideal in eine Ganzglasanlage passt, ist evident.

Wer Stahlleitungen hat, bekommt den Geber mit stählernen DIN-Flanschen und Teflon-Faltenbälgen. Damit bleibt er vor Verspannung und Vibrationen geschützt. Dieser Geber bietet Ihnen zugleich einen Einblick in die sonst so undurchsichtigen Rohre.

Der Elektrodenkopf schaut mit seinem Steckkopf aus der durchsichtigen Druckkammer heraus. Somit sind pH-Elektrode – es darf auch eine Redox-Elektrode sein – und Kabel mit einem Griff voneinander zu trennen. Das ist bequem und zudem entfällt die Steckeranlöterei beim Elektrodenwechsel.

Noch was: Um zugleich die Temperatur zu messen – sie darf bis 130°C betragen –, wird das gläserne T-Stück durch ein Kreuzstück ersetzt. In den freien Schenkel kommt ein Pt-100 Widerstandsthermometer.

Der Preis dieses Gebers mit NW 40 mm und maximal 6 bar liegt bei runden tausend Mark.

Leserdienst 59

### Druckregler DMC/DMQ mit chem. resistenten Fühlern

Die neuen Druckregler haben Fühler aus chemisch resistentem Material und können somit bei den meisten aggressiven Medien in der chemischen Industrie eingesetzt werden!

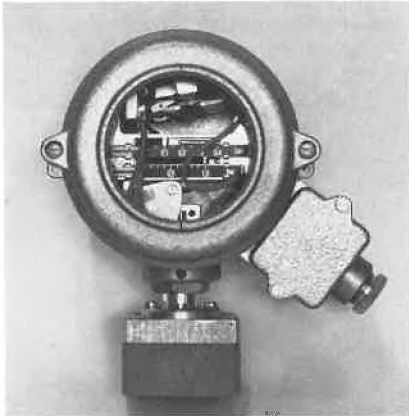
Amoniumchlorid, Benzin-bleifrei, Blausäure, Borsäure, Bromwasserstoffsäure, Chromsäure, Kaliumborat, Kerosen, Kieselsäure, Kohlensäure, Kupfervitriol, Phosphorsäure, Quecksilber, Schwefelsäure usw.

#### Technische Daten:

Einstellbereich: 0 ... 1,0 bar

Einstellbare Schaltdifferenz: 0,04 ... 0,4 bar

Umschaltkontakt: 10 (2) A ~ 380 V



Max. zulässiger Druck: 6 bar

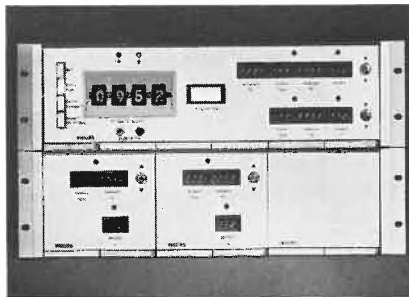
Fühler-Temperaturbereich: -20 ... 60 °C

Ausführung des Fühlers: Teile, die mit dem Medium in Berührung kommen: PVC und Viton

Leserdienst 60

### Neuer digitaler industrieller Programmgeber von Philips

Diskontinuierliche, in ihrem Ablauf reproduzierbare Chargenprozesse erfordern vielfach für ihre Regelstrecken eine über die Zeit veränderliche Sollwertführung. Zu derartigen Prozessen zählt z.B. die Warmbehandlung von FE- und NE-Metallen. Philips stellt nun einen neuen digitalen Programmgeber vor, der aufgrund jahrelanger Erfahrung auf diesem speziellen Gebiet entwickelt wurde.



Kern des Programmgebers ist eine Zentraleinheit mit allen notwendigen Zeit- und Zähl-schaltungen sowie dem D/A-Wandler zur Bildung des Ausgangssignals (0 ... 20 mA). Ausserdem sind in dieser Zentralein-

heit auch noch zwei An- und Abstiegsmodule mit den zugehörigen Haltezeiten eingebaut. Zur Erweiterung des Programms, d.h. für jede weitere An- und Abstieg-funktion, steht ein 2/6-Einschub zur Verfügung. Die Einstellung und Vorgabe der Werte wie Anfangswert, Gradient, Haltepunkt, Haltezeit, erfolgt über Vorwahlschalter, die mit den entsprechenden Zeit- und Zähl-schaltungen in der Zentraleinheit verknüpft sind. Durch die eingebauten Vorwahlschalter ist es möglich, den Kurvenverlauf ohne gerätetechnische Änderung jederzeit neu festzulegen. Dabei gewährleisten die eingebauten digitalen Zeit- und Zähl-schaltungen mit rein digitalem Aufbau eine maximale Abweichung von  $\pm 0,5\%$  des Bereichsumfanges. Der Momentanwert wird über 4-dekadige Nixie-Röhren angezeigt. Bei der Verwendung als Temperaturprogrammegeber ist der Ausgang temperatur-linear; d.h. die Nichtlinearität der verschiedenen Thermo-elemente wird automatisch berücksichtigt. Als Gehäuse dienen 19"-Einschübe mit 3 E-Höheneinheiten. Die Zentraleinheit besteht aus einem 6/6-Einschub. Weitere An- und Abstieg-funktionen mit Haltezeit sind in 2/6-Einschüben untergebracht.

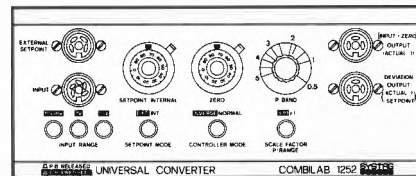
Die Elektronik für diesen digitalen Programmegeber weist Bauelemente der stör-sicheren Widerstands-Transistor-Logik auf, ebenfalls sind Bausteine in CMOS-Technik, bei denen höchste Integration verbunden mit einer optimalen Störsicherheit gefordert wird, eingesetzt.

Leserdienst 61

### Universal-Converter

Für alle Mess- und Regelprobleme steht jetzt ein von Grund auf neues System zur Verfügung.

Das Besondere am System COMBILAB 1200 sind die diversen Grundausrüstungen und Erweiterungsmöglichkeiten für die verschiedensten Zwecke und Bereiche.



Der Universal Converter eignet sich überall dort, wo eine Spannung oder Strom der Messwertgrösse proportional vorhanden ist. Dies ist z.B. bei Gewichtsdosierungen der Fall. Die meisten heutigen Waagen besitzen ein normiertes (100 mV, 1 V, 10 V) Ausgangssignal. Nicht alle Waagen besitzen jedoch eine interne Tarierung. Um nun einfach dosieren zu können, ist im Gerät eine Tarierung («Zero») eingebaut. Mit diesem «Zero» kann bei Einsatz eines Transmitters 4-20 mA der Nullstrom kompensiert werden. Damit wird es möglich, z.B. mit einem 62,5- $\Omega$ -Widerstand und dem 1-V-Bereich mit jedem 4-20 mA Transmitter (Druck, Spannung, Zug, Gewicht, Tem-

peratur usw.) eine Regelstrecke aufzubauen. Die Möglichkeit, die Regelung von einem externen Sollwertgeber zu steuern, erlaubt viele Probleme zu lösen, die man bis heute nur mit grosser Mühe bewältigen konnte.

Leserdienst 62

### Richtungsweisende Neuheit auf dem Gebiet der elektronischen Annäherungsschalter

DIN- und EURO-Norm gewinnen an Bedeutung bei Annäherungsschaltern. Aus Gründen der Austauschbarkeit werden genormte Bauformen mechanischer Endschalter übernommen, wobei allerdings die Justagemöglichkeit der bisherigen, nicht genormten Annäherungsschalter verloren-ging. Der Norm-captor der Captor GmbH besitzt ein völlig neuartiges Konzept und vereinigt die endschaltergleiche Montage-möglichkeit mit der Justagemöglichkeit bisheriger Annäherungsschalter. Die technischen Daten beider Geräte übertrifft er dabei bei weitem.



- robuste Elektronik durch Hybridtechnik,
- unverwundliches Gehäuse durch Um-spritztechnik (glasfaserverstärkter, gegen aggressive Medien unempfindlicher Press-stoff),
- Befestigungsmasse gemäss DIN 43694 und EURO-Norm,
- seitliche Anfahrfläche um 360° stufenlos einstellbar, Längsjustage über 80 mm möglich, vielseitige Befestigungsmög-lichkeiten über Montagesockel mit Norm-lochung und Doppelschelle,
- grosser Arbeitstemperaturbereich (-40 bis +100 °C) möglich bei äusserster Be-triebssicherheit und Datentreue,
- wasserfest umspritzt, keine Schraub-deckeldichtungen, dadurch keine Schwitz-wasserbildung, Leuchtdiode und PG-Verschraubung wasserdicht angespritzt,
- Ölflex- oder Silikonpanzerkabel, wahl-weise ansteckbar über AMP-Stecker, über Tuchelstecker oder anlötbar.

Elektrisch ist diese universelle, verschleiss-freie Schalterbaureihe allen gängigen Er-fordernissen angepasst - mit 2-Leiter-Thyristorausgang als Öffner oder Schlies-ser, mit 3-Leiter-Transistorausgang für verschiedene Gleichspannungen - und wegen seiner Vielseitigkeit für alle industri-ellen Anwendungen mit höchsten Ansprü-chen hervorragend geeignet. Moderne, spe-ziell für diese Geräte konzipierte Fert-igungseinrichtungen garantieren absolute Datentreue aller Geräte und ermöglichen einen günstigen Preis.

Leserdienst 63

## Berichte, Informationen

### Gestern 15 000 Rinder – heute chemisches Syntheseprodukt

Der amerikanische Chemiker *Kendall* befasste sich bereits seit vielen Jahren mit Hormonforschung und wollte schon aufgeben, als ihn ein bekannter Rheumatologe, Dr. *Hench*, zum Weiterforschen aufmunterte. In der Tat hatte *Hench* seit längerer Zeit beobachtet, dass ein Hormon eine günstige Wirkung gegen Rheumaleiden zu haben schien. Es blieb nur noch herauszufinden, welches Hormon es war!

Nach langwierigen Forschungsarbeiten gelang es schliesslich *Hench* und *Kendall*, ein Hormon aus den Nebennieren von Rindern zu isolieren: das Kortison. Für diese Entdeckung wurden die beiden Forscher 1950 mit dem Nobelpreis für Medizin ausgezeichnet.

Zu jener Zeit kostete das Kortison aber ein Vermögen: für die Behandlung eines einzigen Kranken während eines Jahres brauchte man die Nebennieren von 15000 Rindern. Heute werden das Kortison, wie auch verwandte Substanzen längst auf

synthetischem Weg hergestellt, und dies selbstverständlich zu einem Bruchteil des Aufwandes von damals. IC

### Die Tollwutimpfung 100 Jahre nach Pasteur

Seit Louis Pasteurs grosser Entdeckung sind hundert Jahre verstrichen; die Forscher aber befassen sich weiterhin mit der Tollwut und suchen nach einfacheren und noch wirksameren Mitteln gegen diese leider immer noch weit verbreitete Krankheit – die zwar glücklicherweise nicht mehr so viele Opfer fordert wie zur Zeit des französischen Chemikers und Biologen. Es sei daran erinnert, dass, wenn die Behandlung nicht unverzüglich nach der Infizierung erfolgt, die Tollwut einen tödlichen Ausgang hat.

Kürzlich war in der Fachpresse zu lesen, dass die Tollwut-Forschung über Tausende von Kilometern Entfernung anscheinend zu sehr ähnlichen Ergebnissen kam: Sowohl in der Bundesrepublik Deutschland (in

Essen) wie auch in den Vereinigten Staaten (in Philadelphia) haben Tollwut-Spezialisten versucht, den Tollwutvirus nicht mehr auf tierischen, sondern auf menschlichen Zellen zu züchten. Die ersten Resultate sind sehr ermutigend. Beiderorts haben die Forscher bereits klinische Versuche durchgeführt: in allen Fällen haben sich die in die neuen Impfstoffe gesetzten Hoffnungen erfüllt, und darüber hinaus hat keiner der Patienten die sehr unangenehmen Nebenwirkungen verspürt, die als Begleiterscheinungen der Impfungen nach der alten Methode auftraten. Statt 14 bis 21 Einspritzungen wie bisher, sind nur noch deren 4 bis 5 notwendig. Die Tatsache, dass diese neuen Impfstoffe viel rascher wirken und keine Schmerzen mehr verursachen, ist sehr zu schätzen; auch dürfte es, ein Jahrhundert nach Pasteurs ersten Erfolgen, möglich sein, alle jene Personen durch eine Präventivimpfung zu schützen, die – etwa infolge ihrer beruflichen Tätigkeit – der Gefahr einer Tollwutinfektion besonders ausgesetzt sind. IC

## Chemie-Wirtschaft

### Der Personalbestand der Chemiebetriebe hat leicht zugenommen

Aus den vom Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartement zusammengetragenen Daten geht hervor, dass der Beschäftigungsindex der chemischen Industrie seit Jahresbeginn um 0,6% gestiegen ist, um Ende des 3. Quartals 1976 116,4 Punkte zu erreichen (100 = 3. Quartal 1966).

In den letzten drei Jahren war ein konstanter Rückgang des Industrie-Beschäftigungsindex festzustellen; dieser hat sich im Laufe des Jahres 1976 auf 16% unter dem Stand 1974 stabilisiert.

Der chemischen Industrie gelang es, ihre Mitarbeiterzahl auf dem Stand 1974 zu erhalten. Die in diesem Industriezweig registrierten Personalreduktionen erfolgten durch Pensionierungen und freiwillige Abgänge und beziehen sich auf die «Spitze» zu Beginn 1975.

Diese relative Stabilität dürfte beweisen, dass die Opfer, die die schweizerische chemische Industrie auf sich genommen hat, um ihrem Personal die Arbeitsplätze zu sichern, nicht umsonst waren. IC

### Kooperationsvertrag zwischen Brown Boveri und Ebauches AG

Die BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden, und die zur ASUAG-Gruppe (Allgemeine Schweizerische Uhrenindustrie AG) gehörende Ebauches AG, Neuen-

burg, sind übereingekommen, auf dem Gebiet der Digitalanzeigen zukünftig eng zusammenzuarbeiten. Das Ende Januar 1977 unterzeichnete Vertragswerk sieht vor, dass Ebauches AG den Bedarf an Anzeigeelementen für elektronische Digitaluhren in Flüssigkristalltechnik (LCD-Displays) bei BBC als Hauptlieferant auf der Basis des normalen Wettbewerbs deckt. Zudem streben die beiden Unternehmen auf der Grundlage gegenseitiger Information und Koordination eine enge Zusammenarbeit in Forschung und Entwicklung für weitere elektrooptische Anzeigeelemente an. Im weiteren prüfen die Partner die Möglichkeit, gemeinsame Aktivitäten bezüglich Herstellung und Vertrieb von Anzeigeelementen in die Wege zu leiten.

Brown Boveri und Ebauches AG sind sich einig, dass nur eine optimal rationalisierte Fertigung von Displays in sehr hohen Stückzahlen für die Zukunft erfolgversprechend ist und eine Zersplitterung der Fertigungskapazitäten vermieden werden sollte. Die bei Ebauches AG in Betrieb stehende Produktionsanlage wird mit einer angemessenen Kapazität für Spezialausführungen und als ergänzende Zweitquelle für den Eigenbedarf eingesetzt. Im übrigen wird sie als Pilotlinie laufend auf dem neuesten Stand der Technik gehalten.

BBC kam mit der Uhrenindustrie als Zulieferant der neu entwickelten Permanentmagnete (Recoma®) für Analog-Quarz-

uhren mit Schrittmotoren (Zeigeruhren) in Kontakt. 1974 wurde nach mehrjähriger intensiver Forschungs- und Entwicklungstätigkeit die Serienfabrikation von Displays aufgenommen. Mit einer Jahresproduktion von gegenwärtig rund vier Millionen Stück Anzeigeelementen im Werk Lenzburg, die in den nächsten Jahren noch gesteigert werden soll, kann BBC als bedeutendster Display-Hersteller gelten. An der bisherigen, allseitig offenen Absatzpolitik von Brown Boveri wird durch die Zusammenarbeit mit Ebauches AG nichts geändert; nach wie vor werden alle schweizerischen, europäischen und überseeischen Abnehmer beliefert werden.

Ebauches AG, der weltgrösste Hersteller von Uhrenrohwerken, ist in der Lage, auf einheimischer industrieller Basis technisch ausgereifte elektronische Uhrwerke (Module) zu entwickeln und in grossen Serien zu fertigen. Die wichtigen Komponenten der elektronischen Uhr werden von Ebauches AG – teilweise in Zusammenarbeit mit der schweizerischen Industrie – hergestellt. Jeder Partner wird die volle Unabhängigkeit und eigene Marktverantwortung beibehalten und sich auf seine Stärke konzentrieren. Dank der anerkannten Forschungskapazität von Brown Boveri und Ebauches AG wird die Zusammenarbeit dazu beitragen, die Marktposition der elektronischen Schweizer Uhr erheblich zu verstärken.

# Ein Paket Verpackungs- lösungen.



Leserdienst 64

## BUSER Beschichtung

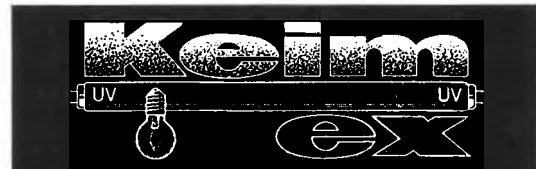
Sie werden staunen, wo überall mit einem der 40 Typen von Fluorkunststoff aus unserem TEFLON und HALAR Programm Beschichtungsprobleme lösbar sind.

Suchen Sie eine Oberfläche die **\* Kleben verhindert**  
**\* Reibung reduziert** **\* Wartung vermindert** oder  
die sogar **\* chemikalienbeständig** ist?

Dann verlangen Sie eine  
**Gratis-Analyse**  
vom erfahrenen Beschich-  
tungsspezialisten.

Fritz Buser AG  
Beschichtungen  
3428 Wiler  
b/Utzenstorf  
Tel. 065 / 46 11 41

Leserdienst 65



**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 66

Die neue

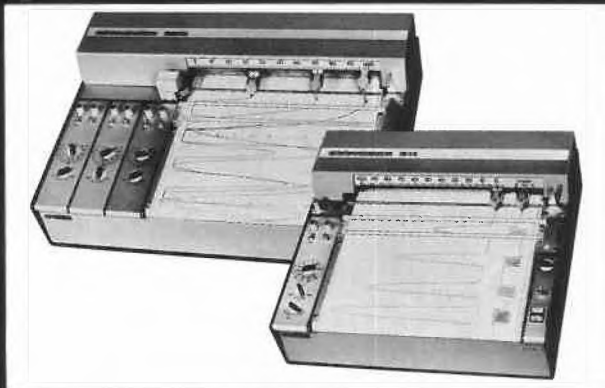
# SERVOGOR®-Generation

250 mm Registrierbreite und A4 · Hohe Präzision

Ausbaufähig · Aufzeichnung mit Tinte oder Faserschreibfeder · Servicefreundlich

### SERVOGOR® 300

- ▶ Ein-, Zwei- und Dreikanal-  
ausführung
- ▶ In modularer Einschubbauweise
- ▶ Messbereiche von 0,5 mV bis  
200 V—
- ▶ Kalibriert und variabel  
einstellbar
- ▶ Genauigkeit Klasse 0,2 %
- ▶ Messwertfolgeausgang 0—10 V
- ▶ Nullpunktunterdrückung 0—900 %
- ▶ Lin-log oder mit Integrator
- ▶ Papiervorschub 15—72000 mm/h,  
intern oder extern steuerbar,  
TTL-kompatibel



### SERVOGOR® 200

- ▶ Ein- und Zweikanalschreiber
- ▶ Für Gleich- und Wechsel-  
spannungen 1 mV bis 10 V $\approx$
- ▶ Kalibriert und variabel  
einstellbar
- ▶ Genauigkeit Klasse 0,5 %
- ▶ Papiervorschub 1—240 mm/h
- ▶ 12 V Batterie oder  
Wechselspannungs-  
Netzversorgung

**BBC GOERZ**

Verlangen Sie die Listen  
A 8-5, A 8-6

# AG FÜR MESSAPPARATE

3013 Bern • Schläflistrasse 17 • Tel. 031 - 42 15 06

Leserdienst 67

# Forschung, Wissenschaft

## Ein neues Herstellungsverfahren für Glaskapillarsäulen \*

K. und G. Grob \*\*

Eidgenössisch Technische Hochschule Zürich, Schweiz

### Abstract

Experience gathered from broad work with capillary columns clearly shows that glass is the most suited raw material for their production. This production should as soon as possible become feasible in the users laboratory as it has been common practice with packed columns for many years. Precondition for this development is a sufficiently simple, universal, and reproducible preparation procedure. We have tried to work out such a procedure; the principles of it are described in this paper. It is based on precipitating a crystal layer of barium carbonate on the glass surface whereby the crystals grow on the solid surface and not in the free liquid. The layer can, by adjusting the concentration of the reagents, serve as a roughened surface to be coated with polar liquids, or as a smooth covering of the silica surface eliminating the adverse catalytical effects of the latter. The primary merits of this procedure are perfect reproducibility, independence of glass variety, and universality of application.

### Zusammenfassung

Wir glauben, dass heute Glas der eindeutig bestgeeignete Werkstoff für Kapillarsäulen ist. Wir sind ferner der Ansicht, dass Kapillarsäulen, wie gepackte Säulen, nach Möglichkeit vom Benutzer selber hergestellt werden sollten, vorausgesetzt, dass ein ausreichend sicheres, universelles und reproduzierbares Verfahren hierfür verfügbar ist. Wir glauben, ein besonders auf dieses Ziel hin ausgearbeitetes Verfahren empfehlen zu können, welches erlaubt, Säulen jeder Polarität, mit niedriger Aktivität und hoher Thermostabilität für jeden Anwendungszweck, unabhängig von schwer erfassbaren Unterschieden der Glassorte und ohne Einfluss kritischer Reaktionsbedingungen, herzustellen. Das Verfahren beruht auf der Fällung einer Bariumcarbonatschicht auf der Silica-Oberfläche, wobei die Kristalle ausschliesslich auf der Trägeroberfläche und nicht in der flüssigen Phase wachsen. Die Schicht lässt sich, je nach Konzentration der Reagenzien, zur Belegung mit polaren Phasen rau ausbilden oder als glatte Schicht zur Maskierung der aktiven Silica-Oberfläche für unpolare Belegung.

### Schlüsselwörter

Glaskapillarsäule, Silicaoberfläche, Bariumcarbonatschicht, Polarität, Aktivität.

### Beschleunigte Ausbreitung der Kapillargaschromatographie

Es ist ein Faktum, dass das Interesse für Kapillargaschromatographie heute fast explosiv ansteigt. Ursachen dafür zu nennen scheint uns spekulativ. Es ist nicht leicht einzusehen, weshalb die Entwicklung nicht einige

Jahre früher einsetzte. Methoden und Hilfsmittel sind seit bald zehn Jahren gut zugänglich. Trotzdem blieb der Einsatz weit hinter den objektiven Möglichkeiten zurück, wie Kaiser noch 1974 eindringlich hervorhob [7]. Nachdem wir uns während 16 Jahren auf das Gebiet spezialisiert haben, nehmen wir die neue Entwicklung zur Kenntnis und prüfen, wie wir sie unterstützen können. Mit Rücksicht auf den hier verfügbaren Raum beschränken wir uns auf eine Standortbestimmung für das Werkzeug, die Kapillarsäule. Dabei müssen wir sehr betonen, dass die zweite Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung, Handhabung und Einsatz mindestens ebenso entscheidend ist.

### Kapillarsäulen: kaufen oder selber machen?

Wir betrachten den Umstand, dass die weitaus meisten Analytiker ihre gepackten Säulen selber zubereiten, nicht als zufällige Begleiterscheinung, sondern als gesunden und höchst wünschbaren Zustand. Diese Beurteilung gilt grundsätzlich auch für die Kapillarchromatographie. Wir möchten einige Gründe dafür nennen.

#### 1. Volle Ausnützung:

Wer das zentrale Werkzeug selber gemacht hat, kennt automatisch seine Stärken und Schwächen und damit seinen idealen Einsatzbereich besser als ein Käufer. Er setzt es daher richtiger ein und nützt es besser aus.

#### 2. Versuchsrisiko:

Methodisches Neuland zu betreten wird in fast jedem Labor häufiger oder seltener unumgänglich und bedeutet immer ein Risiko. Wird die Säule diese Menge und Art von Lösungsmittel, Dauerbelastung mit dieser Probenkomponente, Dauererhitzung zu dieser Temperatur aushalten? Wer solchen trivialen Fragen gegenüber aus blosser Vorsicht der teuren, gekauften Säule gegenüber zu Zurückhaltung gezwungen ist, arbeitet möglicherweise mit einer Methodik, die von der wirksamsten und ohne Nachteil gangbaren weit entfernt ist. Nur wem der Ersatz einer im Versuch verdorbenen Säule keine Sorgen macht, kann es sich leisten, seine Möglichkeiten voll auszuloten.

#### 3. «Massschneiderei»:

Die volle Optimierung einer Analysenmethode schliesst Auswahlkriterien ein, die beim Kauf einer Säule un-

\* Eingegangen am 12. November 1976

\*\* Prof. Dr. K. Grob, ETH Zürich, EAWAG, CH-8600 Dübendorf

genügend oder gar nicht berücksichtigt werden können. Dazu gehören die Wahl der idealen Geometrie (Länge und Weite), der Filmdicke, der Säure/Basen-Eigenschaften sowie weiterer, spezifischer Adsorptionscharakteristiken. Der Selbsthersteller treibt in solchem Falle experimentelle Massschneiderei. Er kann so Analysen möglich machen, die mit gekauften Säulen misslingen würden.

Es gibt ein verbreitetes Bedenken diesen Argumenten gegenüber: Ist der Aufwand zur Erwerbung der notwendigen Erfahrung vertretbar? Die Frage ruft einer doppelten Antwort: Einerseits ist es ein Irrtum, die genannte Erfahrung von derjenigen des reinen Benützers zu trennen. Die bei der Herstellung erworbene Erfahrung verhilft erst zur vollen Beherrschung der Kapillarchromatographie überhaupt! Andererseits gibt es Laboratorien, die auf alles verzichten müssen, was über die Anwendung ausgiebig beschriebener und erprobter Mittel und Methoden hinausgeht. Solchen Laboratorien ist dann auch die Herstellung von Kapillarsäulen nicht zu empfehlen. Auch Laboratorien mit relativ geringem Verbrauch an Kapillarsäulen, welche für einen festen und gleichbleibenden Zweck benützt werden, dürften weiterhin besser daran tun, Säulen hoher Qualität zu kaufen.

#### Gibt es Alternativen zum Werkstoff Glas?

Wir glauben es heute aus folgenden Gründen nicht mehr: Allein schon die Anforderungen an Thermostabilität und Gasdichtheit lassen als einzigen Ausweg Metalle offen. Wenn wir roh zwischen edlen und nicht-edlen Metallen unterscheiden, so lässt sich unsere Erfahrung folgendermassen zusammenfassen: Edelmetalle haben neben spezifischen katalytischen Aktivitäten den grossen Nachteil, sich in keine definierte und permanente Oberflächenzustände bringen zu lassen [4]. Das schliesst die Herstellung von Kapillarsäulen mit vorgewählten, stabilen Eigenschaften praktisch aus. Während erwartungsgemäss diese Eigentümlichkeit in dem Masse abnimmt, wie man zu weniger edlen Metallen übergeht, so nimmt in gleichem Masse die Stabilität der Metalloxide mit ihren zwar permanenten, aber immer störenden Eigenschaften zu. Demgegenüber bietet Glas fast uferlose Möglichkeiten, verschiedenartige und stabile Oberflächenzustände herzustellen. Nehmen wir die für die Herstellungspraxis schwer überschätzbare Durchsichtigkeit und schliesslich auch den Preis hinzu, so dürfte unsere Stellungnahme belegt sein. Die einzige Alternative, mit der wir längere Zeit noch rechneten, war Quarz. Auch dieses Material hat für uns seinen Anreiz verloren, seit wir zunehmend dazu übergegangen sind, die Oberflächen verschiedenster Gläser durch intensive saure Auswaschung in Silica-Oberflächen überzuführen, wobei die typischen Glaseigenschaften, und gleichzeitig auch die Unterschiede zwischen Glassorten, praktisch verschwinden.

#### Anforderungen an einen für die Eigenfabrikation geeigneten Säulentyp

Von solcher besonderer Eignung zu reden ist nur so weit zweckmässig, als vom Selbsthersteller keine Spezialisierung auf die Säulenproduktion erwartet wird. Unter dieser Voraussetzung dürften sich wenigstens drei Anforderungen deutlich aufdrängen.

1. *Universalität*, d.h. breite Anwendungsmöglichkeiten dank breitem Spielraum für folgende Variablen: Polarität: volle Eignung zur Belegung mit Phasen jeder Polarität. Acidität: Möglichkeit, jeden Zustand zwischen stark sauer und basisch einzustellen. Arbeitstemperatur: Verwendungsmöglichkeit von z. B. 0–260°. Filmdicke: volle Wahlbreite zwischen extrem dünnem Film mit höchster Trennleistung und dickem Film mit höchster Belastbarkeit.

2. *Stabilität* in folgendem Sinne: Permanente Benetzbarkeit für verschiedenste Phasen. Keine chemische oder katalytische Störeffekte auf flüssige Phasen bei hohen Temperaturen. Unveränderlichkeit der Oberfläche bei hohen Dauertemperaturen. Unempfindlichkeit gegenüber allen Lösungsmitteln, einschliesslich Wasser.

3. *Reproduzierbarkeit*, d.h. Ausschaltung folgender Hindernisse, welche stark schwankende Eigenschaften oder gar unvorhersehbare Versager bewirken können: starke Abhängigkeit von der Glassorte, auch bei Gläsern gleicher analytischer Zusammensetzung; Herstellungsverfahren mit schwierigen Schritten oder kritischen Bedingungen.

#### Ist ein derartig geeigneter Säulentyp verfügbar?

Weil wir diese Frage klar mit «nein» beantworten mussten, haben wir jahrelang die Eigenproduktion nicht unterstützt, obwohl mehrere und gewichtige Argumente für sie sprechen. Die Erfolgsaussichten aller bei uns wie anderswo benützter Herstellungsverfahren waren noch vor zwei Jahren nur in spezialisierten Laboratorien ausreichend hoch. Wir glauben, dass sich die Sachlage nun verändert hat.

Der damals wie heute verbreitetste Typ wird kurz «Kochsalztyp» genannt. Er geht, soweit die grundlegende Hitzebehandlung von Weichglas mit HCl-Gas gemeint ist, auf Tesarik und andere [8] zurück. Rutten und Mitarbeiter [1, 2] haben später als Ergebnis der Behandlung einen Kochsalz-Kristallbelag auf der Glasoberfläche entdeckt.

Dem Kochsalztyp fehlte zunächst die wünschbare Reproduzierbarkeit; auch seine Universalität war kaum genügend. Dieser Befund veranlasste uns, nach einem grundsätzlich neuartigen Typ zu suchen. Heute halten wir es für durchaus möglich, dass auch der Kochsalztyp so weit entwickelt wird, dass er die genannten Anforderungen erfüllt. Intensive Arbeit auf diesem Gebiete ist im Gange; sehr aufschlussreiche Berichte stehen bevor (*Rijks* [9]). Solange jedoch der Eignungsbe-

nicht erbracht ist, konzentrierten wir uns weiterhin auf unser neues Verfahren, das von Anfang an auf die Erfüllung der grundlegenden Anforderungen hin geplant und entwickelt worden ist.

Es ist natürlich auch möglich, dass eines der weniger verbreiteten Verfahren – für deren Behandlung hier der Raum fehlt – bis zur vollen Eignung entwickelt werden kann (z. B. Ätzung mit Flussäure; Auftragung reiner oder derivatisierter Kieselsäure, Kochsalzstaub, oder anderer Trägermaterialien).

### Unsere neue Lösung: der Bariumcarbonat-typ

Unser Ausgangspunkt war die Vermutung, die gefährdete Reproduktion der Kochsalzsäure rühre daher, dass das Glas eine Komponente der neuen Oberfläche, das Natriumion, zu liefern habe. Die Annahme liegt nahe, dass das Diffusionsverhalten der Natriumionen stark von Unterschieden der Glasstruktur, oder sogar von eher zufälligen Unterschieden im Zustand der Oberfläche abhängt. Wir suchten daher eine Behandlung, deren Hilfsstoffe von aussen zugeführt würden, um so die, zumindest primäre, Rolle des Glases auszuschalten.

Ein zweiter Grundsatz leitet sich aus unserer relativ jungen Erkenntnis ab, dass silicaartige Oberflächen für Dünnschichtbeläge eine denkbar schlechte Grundlage bedeuten: sie katalysieren einerseits den Zerfall der meisten organischen Makromoleküle, andererseits auch die von uns beschriebene [3] «Verlockung» apolarer Silicone. Ein vollwertiges Verfahren musste also die Silica-Oberfläche wirksam abdecken, unter Bildung einer Oberflächenstruktur, welche die, insbesondere thermische, Stabilität keiner der gebräuchlichen flüssigen Phasen herabsetzen durfte.

Während diese inerte Abdeckung für apolare Phasen, die auf glatten Oberflächen homogene Filme bilden, als Oberflächenbehandlung bereits ausreichte, musste sich als Grundlage für die Filmbildung polarer und mässig polarer Phasen eine angemessene Aufrauung der Oberfläche ergeben. Ob die beiden Prinzipien der Abdeckung und der Aufrauung durch ein und dieselbe Behandlungsart realisierbar sein würden, das war lange Zeit die brennendste Frage in unserer Arbeit.

Als beste Lösung schälte sich aus mehreren Projekten die folgende heraus: Die Kapillar-Innenwand wird mit einer Lösung von Bariumhydroxid benetzt. Nachfolgendes Kohlendioxid-Gas fällt aus diesem Film eine Schicht von Bariumcarbonat.

### Zwei Kernpunkte der Bariumcarbonat-Behandlung

Abb. 1 veranschaulicht den Ablauf der Behandlung. Darin wird der erste Kernpunkt sichtbar, der rein praktischer Natur ist: Damit Bariumcarbonat einen ausgeglichenen Oberflächenbelag bildet, darf es nur aus einem dünnen Film, nicht aus der Masse der Bariumhydroxid-Lösung kristallisieren. Mittels geeigneter De-

tergentien lässt sich der Lösungsfilm ausreichend stabilisieren. Kernpunkt ist damit der Luftpfropf, welcher das als Transportgas wirkende Kohlendioxid ständig von der Masse der Lösung isoliert, wobei es für die Länge dieses Pfropfs bewährte Erfahrungswerte gibt. Arbeitsvorschriften für die gesamte Behandlung, einschliesslich der anschliessenden Belegungsprozesse, sind publiziert worden [5, 6].

Der zweite Kernpunkt ist grundsätzlicher Art. Wir entdeckten rein zufällig, dass beim in Abb. 1 beschriebenen Vorgang die Bariumcarbonat-Kristalle ausschliesslich auf der Glasoberfläche wuchsen. Damit zeigten sie

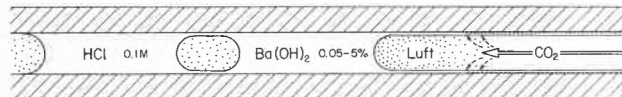


Abb. 1: Schema der Bariumcarbonat-Behandlung. Die ange deuteten Flüssigkeitszonen nehmen in Wirklichkeit ca. 10% der Kapillarenlänge ein. Verdünnte Salzsäure reinigt die Glasoberfläche von Stoffen, die mit Bariumionen reagieren würden. Auf eine Luftzone von unkritischer Länge folgt die Bariumhydroxid-Lösung mit Detergenszusatz. Sie hinterlässt auf dem Glas einen Film, dessen Dicke u. a. von der Wanderungsgeschwindigkeit (ca. 1 cm/sec) abhängt. Dieser Film reagiert blitzartig mit dem den Vorschub bewirkenden, reinen Kohlendioxid, das durch eine Luftzone daran gehindert wird, bis zur kompakten Flüssigkeit vorzustossen. Nachdem die Behandlung über die ganze Kapillarenlänge eingewirkt hat, wird eine Zone von Aceton eingeführt, welche das verbleibende Wasser entfernt.

einerseits die feste Oberflächenhaftung, welche rauhe anschliessende Spülungen möglich machte. Ebenso entscheidend war andererseits das restlose Fehlen von beweglichen, in der freien flüssigen Phase gebildeten Kristallen, da sich diese zu größeren Flocken zu vereinigen und zerstreut abzulagern pflegen. Wir haben in Abb. 2 versucht, die Situation schematisch zu beschreiben. Wir wissen, dass Bariumionen auf der aufgeschlossenen Glasoberfläche aus mässig basischer Lösung wirksam komplexiert werden. Wir müssen also annehmen, dass diese komplexierten Ionen besonders wirksame Kristallisationskeime bilden, und zwar derart wirksame Kerne, dass an den beweglichen hydratisierten Bariumionen keine Reaktion erfolgt. Diese Deutung ist lediglich aus dem experimentellen Befund abgeleitet und enthält keine mechanistische Erklärung. Indirekte Stützungen für die Deutung gibt es reichlich. Ein Beispiel ist die Beobachtung, dass allzu wirksame Netzmittel zur Fällung in der freien Flüssigkeit führen, offenbar indem sie erfolgreich mit den Bariumionen um die aktiven Stellen der Glasoberfläche konkurrieren.

Die praktische Nutzung beider Kernpunkte ist innerhalb eines breiten Spektrums variabler Bedingungen gesichert und bildet darum die Grundlage für eine perfekt reproduzierbare Behandlung. Art und Ausmass der Behandlung lassen sich durch Variable wie Konzentration des Bariumhydroxids (von 5–0,05%), Art und Menge des Detergens, Kristallisationstemperatur, Dicke des Wasserfilms innert weiter Grenzen vorwählen. Im Sinne einer vereinfachten Arbeitsvorschrift

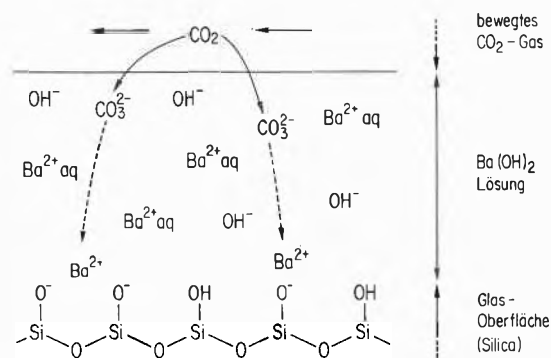


Abb. 2: Veranschaulichung des Kristallisationsprozesses: Aufgelöstes Kohlendioxid wird in der basischen Lösung sofort zu Karbonation. Das führt zur mechanistisch offenen Frage: warum kristallisiert Bariumcarbonat ausschliesslich auf der Glasoberfläche und nicht in der freien Flüssigkeit?

empfehlen wir für alle auf glatten Oberflächen nicht stabil aufziehenden Phasen, d. h. für die grosse Mehrzahl der gebräuchlichen Phasen, eine Behandlung mit gesättigter Bariumhydroxid-Lösung (ca. 5%). Hochpolare Phasen werden direkt auf den so gebildeten Kristallbelag aufgezogen. Für schwach polare Phasen diene ein Beispiel: der Kristallbelag erfährt eine Imprägnierung und anschliessende Hitzebehandlung mit Carbowax, darauf eine analoge Behandlung mit Ucon HB 5100. Auf dieser Unterlage werden Phasen wie Ucon LB, Polyphenyläther, OV-17 aufgezogen. Nur für ganz oder nahezu apolare Phasen wie OV-1, SE-52, SE-54 empfehlen wir eine hundertfach verdünnte Bariumhydroxid-Lösung (ca. 0,05%), welche nur noch die erwähnte Oberflächenabdeckung, aber keine Aufrauung mehr ergibt. Vor der Belegung ist eine Inaktivierung zu empfehlen (Details siehe [5, 6]).

### Beurteilung des Bariumcarbonat-Typs

Unter den beschriebenen Säulentypen ist heute der Bariumcarbonat-Typ der universellste. Abgesehen von der durchgehenden Verwendbarkeit für Phasen jeder Polarität (was auch für Kochsalzsäulen zutrifft) erweist sich Bariumcarbonat als ein flexibles Ausgangsmaterial. Es kann in situ in Phosphat oder Sulfat verwandelt werden, worauf sich das ganze Aciditätsspektrum bei idealer Säulenstabilität eröffnet (eine Arbeit hierüber ist in Vorbereitung). Eine gleichwertige Universalität des Kochsalztyps können wir uns schwer vorstellen.

Ferner haben wir keinerlei katalytische Störwirkungen von Bariumcarbonat auf irgendwelche flüssige Phasen beobachtet, so dass auch die grundlegende Stabilitätsanforderung perfekt erfüllt ist. Wiederum kann Kochsalz den gleichen Anspruch erheben. Offen bleibt jedoch die Frage, ob mittels Kochsalz nicht nur ein mehr oder weniger dichter Kristallbelag, sondern auch eine lückenlose Abdeckung zu erreichen ist, und zwar nicht durch massive Ablagerung, die automatisch auch eine starke Aufrauung bedeutet. Diskussionslos bleibt die Wasserfestigkeit des Bariumcarbonatbelages, der ja aus wässriger Phase produziert worden ist. Bisher darf der

Bariumcarbonat-Typ auch als der am besten reproduzierbare gelten, da seine Herstellung keine heiklen Behandlungsschritte und keine Abhängigkeit von feinen Materialeigenschaften oder Reaktionsbedingungen aufweist. Wir halten es aber für denkbar, dass eine ausreichend intensive Bearbeitung den Kochsalz-Typ auf ein entsprechendes Niveau der Reproduzierbarkeit anheben könnte.

### Anwendungsbeispiel: Injektion wässriger Lösung

Anstelle der «Augenweide», wie sie in Form prächtiger Trennbeispiele oft präsentiert wird, möchten wir ein sehr spezielles Beispiel anführen, welches unter anderem die Widerstandsfähigkeit der Bariumcarbonat-Säulen gegenüber Wasser zeigt.

Unter der grossen Zahl wässriger Lösungen, deren direkte Analyse wünschbar ist, stellen Spirituosen folgende besonderen Anforderungen: Ihre Analyse verfolgt zwei weitgehend unabhängige Ziele, nämlich neben der Erfassung der leichten Alkohole, welche mengenmässig bei weitem vorherrschen, auch die Auftrennung der höhermolekularen Spurenstoffe, die wesentlich zum Aroma beitragen. Zur Erreichung des zweiten Zieles muss eine grosse Probenmenge, und damit viel Wasser, injiziert werden. Soll das erste Ziel gleichzeitig erreicht werden, so muss die Säule mit grossen Alkoholmengen fertig werden. Hierfür wird ein dicker, bei Zimmertemperatur niedrigviskoser Trennflüssigkeitsfilm benötigt. Daneben soll die Säule zur Trennung der Aromastoffe aber auch möglichst hohe Temperaturen aushalten.

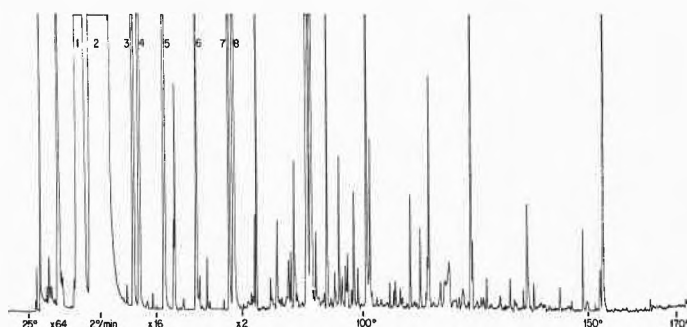


Abb. 3: Analyse von Weinbrand (Tessiner Grappa) auf Säule 40 m/0,32 mm, Weichglas HCl-gewaschen, mit gesätt. Bariumhydroxid-Lösung behandelt, Film 0,3  $\mu$ m Carbowax 400. Trägergas Wasserstoff, 2,8 ml/min. Injektion bei Zimmertemp., 1,5  $\mu$ l Grappa, Stromteilung 1:10 (nicht linear), analyt. Probenmenge 0,3  $\mu$ l. Gerät: Carlo Erba, Mailand, Mod. 2100, Verdampfer 1976. Hauptkomponenten: 1 Methanol, 2 Äthanol, 3 2-Butanol, 4 n-Propanol, 5 2-Methylpropanol, 6 n-Butanol, 7 2-Methyl-1-butanol, 8 3-Methyl-1-butanol.

Wie Abb. 3 zeigt, hielt die verwendete Carbowax 400 Säule ohne weiteres 170° aus. Wir verwenden sie auch bei 180°, was als Hinweis auf die hochgradig inerte Unterlage gewertet werden muss. Die effektive Probenzufuhr zur Säule betrug 0,3  $\mu$ l. Bei Zimmertemperatur wird ein grosser Teil des Wassers auf den ersten 60 bis

80 cm der Säule kondensiert und ist in Gestalt feiner Tröpfchen von Auge zu beobachten. Wir waschen deshalb die ersten vier Windungen der Säule (1 Windung = 40 cm) aus, so dass die Kondensation auf blosser Trägeroberfläche erfolgt. Unter diesen Umständen schadet die grosse Wasserzufuhr der Säule auch bei Dauergebrauch nicht. Schon vom zweiten Benützungstage an ist die Elution des Wassers auch im Chromatogramm nicht mehr feststellbar.

An unserem Beispiel sollte noch folgender Aspekt beachtet werden: Die Analyse beginnt mit gewaltiger Überladung, welcher die verwendete 64fache Abschwächung eigentlich durchaus unangemessen ist. Für den Aromasektor wurde dagegen nur noch 2fach ab-

geschwächt! Bis dahin hat sich also die Säule von ihrer drastischen Überlastung – mit Wasser und Alkohol! – völlig erholt.

#### Literatur

- 1 G. Alexander und G. A. M. F. Rutten: *Chromatographia* 6 (1973) 231.
- 2 G. Alexander und G. A. M. F. Rutten: *J. Chromatogr.* 99 (1974) 81.
- 3 K. Grob: *Chromatographia* 5 (1974) 3.
- 4 K. Grob: *Chromatographia* 9 (1976) 509.
- 5 K. Grob und G. Grob: *J. Chromatogr.* 125 (1976) 471.
- 6 K. Grob und G. Grob: *Chromatographia* 4 (1977).
- 7 R. E. Kaiser: *Chromatographia* 8 (1975) 3.
- 8 M. Novotny und K. Tesarik: *Chromatographia* 1 (1968) 332.
- 9 J. A. Rijks: private Mitteilung.

## 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.

### The acid dissociation constants of mellitic acid \*

Adrian Beutler\*\* and Anton Stebler\*\*

Institute of Inorganic Chemistry, University of Bern

#### Abstract

The acid dissociation constants of mellitic acid were evaluated at 25°C from potentiometric titrations in aqueous solutions of the constant Na<sup>+</sup> molarity 3 M consisting preponderantly of NaClO<sub>4</sub>. The obtained values are summarized in the table.

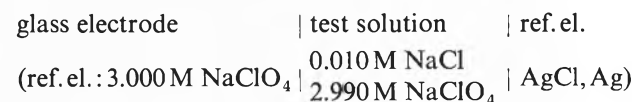
Current work on the protolytic behaviour and the ligand properties of fulvic acids lead us to test the chosen experimental method using mellitic acid (H<sub>6</sub>B, benzenehexacarboxylic acid) as a model substance. The obvious difficulties encountered in studies with polyprotic acids of medium strength are:

- a) the control of the activity coefficients of the resulting anionic species,
- b) the elimination of the liquid junction potential in solutions of high acidity.

It was thus decided to perform a series of potentiometric titrations in solutions of the constant Na<sup>+</sup> molarity 3 M.

Solutions S 1 ([H<sub>6</sub>B]<sub>tot</sub> = A M, [H<sup>+</sup>] = H M, [Na<sup>+</sup>] = 3.000 M, [ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 3.000 + H) M) were titrated at 25 ± 0.5°C with solutions S 2 ([OH<sup>-</sup>] = B M, [Na<sup>+</sup>] = 3.000 M, [ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = (3.000 - B) M). The determination of K<sub>a</sub> required high values for both A (0,85) and H (0,20) whereas low values for A (0,03) were necessary for the upper range of the titration curve to prevent

the precipitation of Na<sub>6</sub>B. After each addition of S 2, the prevailing equilibrium concentration h of hydrogen ions was measured using the cell



The e. m. f. was found to follow the equation

$$E = E^0 + 59.157 \log [H^+] - 3.69 [H^+].$$

The average number Z of dissociated protons is obtained from the charge condition

$$Z = \frac{\sum (6-n) [H_n B^{(6-n)-}]}{A} = ([Na^+] + [H^+] - [ClO_4^-] - \frac{K_w}{[H^+]}) / A$$

(K<sub>w</sub> = 10<sup>-14,22</sup>, 3 M NaClO<sub>4</sub>, 25°C [1]).

Z and the stepwise acidity constants are related by the equation

$$Z = (1 - Z) K_{a_1} h^{-1} + (2 - Z) K_{a_1} K_{a_2} h^{-2} + \dots + (6 - Z) K_{a_1} K_{a_2} \dots K_{a_6} h^{-6}.$$

On the basis of 53 data pairs (Z, h) the acidity constants were computed using a general non linear least square program [2].

The results are presented in table 1. The observed and calculated titration curves are shown in the figure 1.

\* Received March 24, 1977

\*\* Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

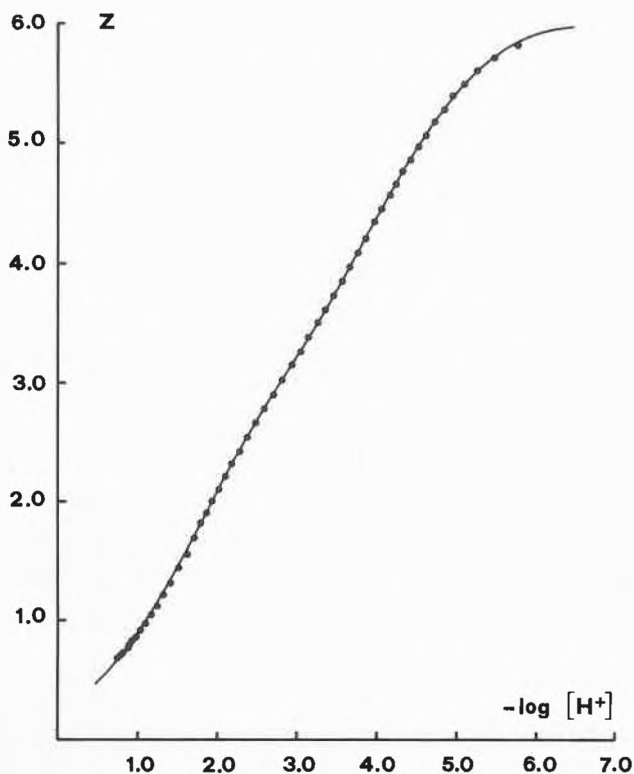


Figure 1: Titration of mellitic acid:  $Z$  as a function of  $\log [H^+]$ . The full drawn curve was calculated with the constants given in the table 1.

The results of the present work indicates that mellitic acid is considerably stronger than concluded by Maxwell and Partington [3]. The large difference between

Table 1: Acid dissociation constants of mellitic acid

Present work ( $I = 3\text{ M}$ , $T = 25^\circ\text{C}$ )	Maxwell and Partington [3] ( $I = 0.03\text{ M}$ , $I = 25^\circ\text{C}$ )
$\log K_1 = -0.636 \pm 0.02^*$	$\log K_1 = -1.40$
$\log K_2 = -1.66 \pm 0.03$	$\log K_2 = -2.19$
$\log K_3 = -2.25 \pm 0.03$	$\log K_3 = -3.31$
$\log K_4 = -3.32 \pm 0.03$	$\log K_4 = -4.78$
$\log K_5 = -4.07 \pm 0.03$	$\log K_5 = -5.89$
$\log K_6 = -5.03 \pm 0.03$	$\log K_6 = -6.96$

\* 95% confidence limit

our results and the previous work may partially be attributed to the fact that solutions of high ionic strength favour the formation of charged species. The satisfactory precision of the obtained values seems to confirm the suitability of the chosen experimental approach.

#### Experimental:

Mellitic acid (Fluka, purity  $\geq 99\%$ ) was recrystallized three times from  $\text{HNO}_3$  (65%).

#### Acknowledgements:

The authors wish to thank Prof. Paul Schindler for valuable discussions. J. Padel helped with part of the computer work. The work was financially supported by the Federal Department of Agriculture.

#### Literature

- 1 G. Biedermann and L. G. Sillén: Arkiv Kemi 5 (1952) 425.
- 2 R. E. Mesmer and Ch. F. Baes: The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons, New York 1976.
- 3 W. R. Maxwell and J. R. Partington: Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 922; 33 (1937) 670.

## Heterogeneous and Homogeneous Quenching of $(^3\text{CT})\text{Ru}(\text{Bipy})_3^{2+}$ as Observed in a Photogalvanic Cell \*

Preliminary communication

A. Lottaz and A. von Zelewsky \*\*

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Freiburg i. Ue.

#### Abstract

$(^3\text{CT})\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  generated by light irradiation, is quenched heterogeneously by a gold electrode, yielding  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^+$  which can be reoxidized at the counter-electrode to  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ . The current-yield is decreased by  $\text{O}_2$  which acts as an energy transfer quencher, but it is strongly increased by  $\text{Fe}^{3+}$  which quenches  $(^3\text{CT})\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  by an electron transfer mechanism.

In the present communication we report on a photogalvanic effect which is due to a direct electron transfer

process between an excited state transition metal complex and the metal electrode. The complex used is tris-(2,2'-bipyridine) ruthenium (II) which has as its lowest excited state a charge transfer triplet state  $(^3\text{CT})\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  emitting at 610 nm with an emission lifetime of ca. 650 ns. [1] The cell used for the experiments is shown in fig. 1.

Light from an argon-ion laser or from a tungsten lamp is shone perpendicularly onto the surface of a bright gold foil electrode (1.4 cm  $\times$  4 cm) which is placed in a flat part of the apparatus (shown in side view in fig. 1). The wall to wall distance is approximately 0.5 mm and the thickness of the gold foil is 0.2 mm giving an average flow rate of the solution of ca. 50 cm/s between the

\* Received march 24, 1977

\*\* Prof. Dr. A. von Zelewsky, Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Freiburg i. Ue., Pérolles, CH-1700 Fribourg, Switzerland

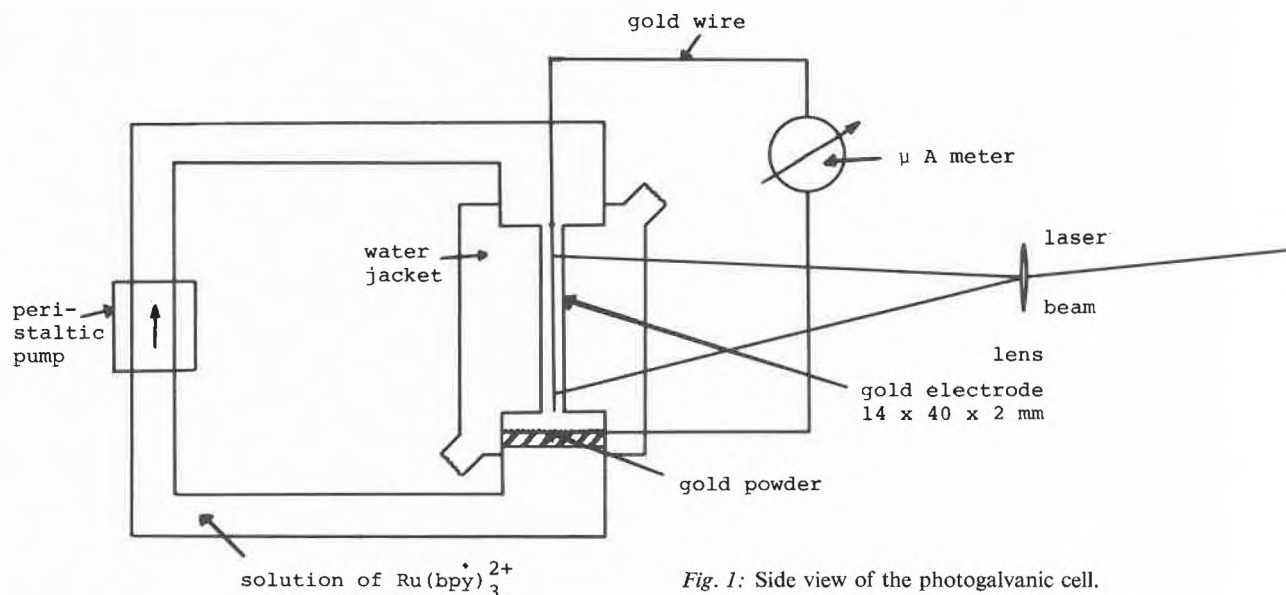
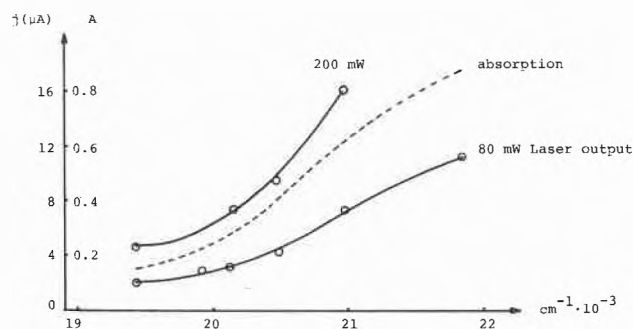


Fig. 1: Side view of the photogalvanic cell.

electrode and the wall. The solution containing  $10^{-3}$  M  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  in acid solution (e.g., HCl 0.5 M) is circulated by a peristaltic pump from the illuminated electrode downwards through a porous electrode made up of gold-powder with 0.01 mm particle size. The cell compartment temperature is maintained at  $21^\circ\text{C}$  using a water jacket. The d.c. resistance between the two electrodes is ca.  $7000\ \Omega$ . The laser beam is defocused to an area of about  $1\ \text{cm}^2$  on the surface of the electrode.

Fig. 2: Plot of photocurrent vs. wavenumber. The light absorption (---) for  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$  is also given.

Illumination of the electrode results in an electrical current if the cell is short-circuited with a galvanometer between the two electrodes. A plot of current vs. wavelength of incident radiation is shown in fig. 2 for successive lines of the argon-ion laser at different power levels. Together with these curves, the absorption spectrum of  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  is also given in fig. 2. This suggests proportionality  $j(\tilde{\nu}) = c \cdot p \cdot \epsilon(\tilde{\nu})$  where  $c$  is a proportionality constant,  $\tilde{\nu}$  the wave number of incident radiation,  $p$  its power, and  $\epsilon(\tilde{\nu})$  the molar absorption coefficient. Using 36 values for  $j(\tilde{\nu})$ , a coefficient of correlation for the proportionality relationship of  $r = 0.94$  is obtained. The general scheme in which the

observed phenomena can be interpreted is the following (fig. 3):

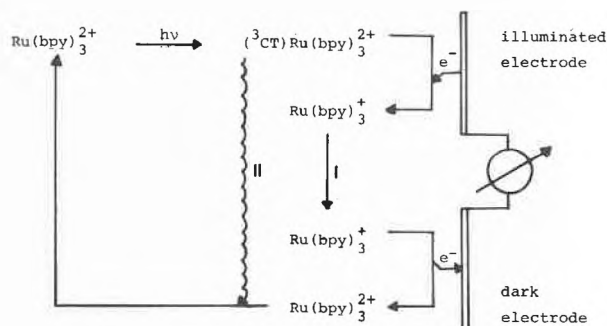
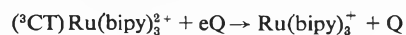
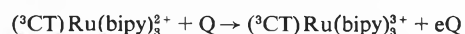


Fig. 3: General reaction schema.

The process yielding the electrical current through the cell is the *heterogeneous quenching* reaction



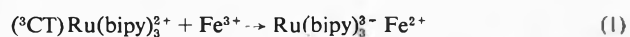
where the solid electrode (eQ) acts as a charge transfer quencher (donor). A deactivation by oxidative quenching



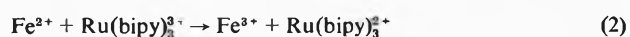
can be excluded on grounds of the polarity of the cell. One can estimate that, in the present system, process II, which deactivates the excited complex through a radiative or a thermal process, is about  $10^5$  times more probable than the electrode process I, and the current-yield is therefore very low. Nevertheless, the electrode process can be easily detected.

The current of the cell depends on the concentration of dissolved molecular oxygen. If the solution is flushed with  $\text{N}_2$ , the current-yield is higher than in air-saturated solutions. An increase in oxygen pressure to 1 atm decreases the current to  $\sim 50\%$  of the value

obtained under the same experimental conditions except that the cell is purged with pure  $N_2$ . This change of the current is reversible. Molecular  $O_2$  is known to act as an energy transfer quencher towards  $(^3CT) Ru(bipy)_3^{2+}$  forming  $(^1A)O_2$  [2]. This homogeneous quenching reaction therefore competes with the heterogeneous quenching at the electrode surface, reducing thereby the current-yield of the cell. Contrary to molecular oxygen,  $Fe^{3+}$  acts as a very efficient charge-transfer-quencher [3], according to (1).



The electrode process is [4]  $Ru(bipy)_3^{2+} + e \rightarrow Ru(bipy)_3^+$  and the  $Fe^{2+}$  is reoxidized at the counter electrode to  $Fe^{3+}$ . The polarity of the cell is not changed but the current yield is strongly increased by adding  $Fe^{3+}$ , since the charge transfer process is now a homogeneous one. Competing with the electrode process which now takes place with a ground state species is reaction (2).



This is a relatively slow process [3] and therefore not very effective in decreasing the concentration of  $Ru(bipy)_3^+$ . Addition of  $Fe^{2+}$  to the solution decreases the current because it increases the rate of reaction (2).

Experiments with other Ru-complexes are promising in that they indicate the possibility of increasing further the quantum yield of the process.

Information about mechanisms of the electrode processes, including electrode kinetics, can be obtained when a chopped beam is used. With this technique, the sensitivity can be strongly increased using a phase sensitive amplifier. Preliminary experiments with this apparatus corroborate all the conclusions drawn from the d. c. measurements and have given already a wealth of kinetic information. The sensitivity of the cell has reached the stage, where the effect of illuminating the electrode with the light of *one* ordinary candle can be detected.

Support by the *Swiss National Science Foundation* is gratefully acknowledged.

#### Literature

- 1 *R. Bensasson, C. Salet and V. Balzani: J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 3722.*
- 2 *J. N. Demas, D. Diemente and E. W. Harris: J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 6864.*
- 3 *C.-T. Lin, W. Böttcher, M. Chan, C. Creutz and N. Sutin: J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 6536.*
- 4 *C.-T. Lin and N. Sutin: J. Phys. Chem., 80 (1976) 97.*

## Vortragsreferate

### Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

16. Dezember 1976

*G. Bürge* (Photographisches Institut der ETH Zürich, ETH-Zentrum, 8092 Zürich)

#### Die Natur der Entwickelbarkeit des Schleiers und des latenten Bildes nach elektrochemischen Untersuchungen\*

##### 1. Einführung

Die starke Beschleunigung der Entwicklung (Reduktion des Silberhalogenids zu Silber), welche – im Idealfall ausschliesslich – nach Belichtung photographischer Körner auftritt, wird sogenannten Entwicklungszentren zugeschrieben. Sie werden nach den geltenden Vorstellungen chemischen Produkten in Form von Keimen oder zumindest festkörperphysikalischen Veränderungen im/am Silberhalogenidkristall gleichgesetzt. Zentren mit derartiger katalytischer Aktivität können unerwünschterweise auch bei anderen Schritten des photographischen Gesamtprozesses entstehen («Schleier»), vor allem bei chemischer Behandlung zwecks Sensibilisierung. Beispiele: Nach einer reinen Reduktions-(R-) Sensibilisierung, z. B. mit  $SnCl_2$  oder  $N_2H_4$ , wird allgemein die Anwesenheit von Silberkeimen als gegeben betrachtet. Im Falle einer «Schwefel-(S-)Sensibilisierung», z. B. mit  $S_2O_3^{2-}$ , wird meistens angenommen, es handle sich um Silbersulfidteilchen irgendwelcher Form auf der Kristalloberfläche.

Nun ist aber bekannt, dass gelatinefreie Hydrosolen von Silberhalogeniden auch ohne Belichtung häufig sehr schnell entwickeln. Eigene Versuche mit unsensibilisierten Solen haben zwar eine schwache, systematische Diskriminierung zwischen belich-

teten und unbelichteten Proben gezeigt, doch konnte erst nach Zugabe von Gelatine zum Entwickler eine sichtbare Schwärzung in unbelichteten Solen einige Minuten lang unterdrückt werden. Dies heisst:

1. Auf den meisten oder allen Körnern stehen Stellen zur Verfügung, welche ohne Lichteinwirkung spontan entwickelbar sind und nicht wesentlich später in Aktion treten als vorhandene Latentbild-Keime.
2. Alles passt in die Vorstellung, dass der Schleier in gelatinehaltigen Silberhalogenidsystemen schlicht auf ein Versagen der Gelatine als Kolloidschutz zurückgehe und nicht notwendigerweise mit ungewollter Keimbildung zu tun habe.

Entwicklungszentren in Form von Keimen, welche nach Belichtung vorliegen, können in Redox-Pufferlösungen mit bestimmten Potentialen selektiv abgebaut werden [1, 2]. Die jeweils übrigbleibende Menge latenten Bildes, definiert durch die entwickelbare Dichte über Schleier, in Funktion des Redoxpotentials gibt Aufschluss über die Stabilitätsverteilungen dieser Zentren. (Positivere Potentiale sind stärker oxidierend, bleichend.) Die hier vorgelegten Untersuchungen zeigen, dass nach Behandlung mit Redoxpotentialen, die bezüglich massiven Silbers oxidierend wirken, in manchen Fällen auch eine Restschwärzung festgestellt werden kann, welche potentialindifferent abbaubeständig ist (Abb. 1). Dieses Phänomen wird mit Bleichresistenz bezeichnet. Die besprochene Methode war noch nie systematisch auf kubisch-monodisperse Modellemulsionen, unsensibilisiert und verschiedenartig chemisch sensibilisiert, angewendet worden. Neben dem Einfluss der chemischen Sensibilisierung auf die Redox-Stabilitäten der jeweiligen Latentbilder sollten vor allem die Schleierzentren in solchen Emulsionen studiert werden. Es stellte sich die Frage, inwiefern diese Art von Versuchen mit Redoxpuffern Einblick in die Natur der Entwickelbarkeit des Schleiers geben könne. Idealiert dürfte erwartet werden, im Falle von Keimen

\* Vortrag vom 16. Dezember 1976 am Photographischen Institut der ETH Zürich über einen Teil der dort durchgeführten Dissertation Nr. 5888 (Leitung: Prof. Dr. W. F. Berg).

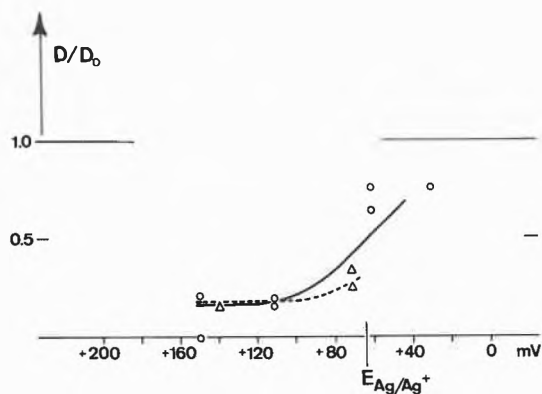


Abb. 1: Potentialunabhängige Bleichresistenz eines Teils der Latentbilder in einer reduktionssensibilisierten Modellemulsion  
 D: Nach Redoxbehandlung entwickelte Dichte über Schleier  
 D<sub>0</sub>: Dichte über Schleier der nicht redoxbehandelten Referenzproben

Es wurde bis zum optimalen Erfassen kleiner Latentbildkeime (maximale Steigung der Schwärzungskurve) entwickelt.

In der S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-sensibilisierten Version ist diese teilweise Bleichresistenz ebenfalls vorhanden, in der unsensibilisierten Version fehlt sie.

bei Behandlung mit gewissen Redoxpotentialen im Bereiche  $E \geq E_{Ag/Ag^+}$  die Ausgangsschwärzung zu verlieren, im Falle eines reinen Gelatineversagens jedoch nach Belassen in Redoxlösungen potentialunabhängig dieselbe bleichresistente Dichte vorzufinden wie in den mitentwickelten nicht redoxbehandelten Vergleichsproben.

2. Ergebnisse und Interpretation

An selbsthergestellten Modellemulsionen wurden R-Sensibilisierungen mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, S-Sensibilisierungen mit S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> sowie «Au-Sensibilisierungen» mit [Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> durchgeführt. Der Schleier wurde jedoch nur an den R- und S-sensibilisierten Emulsionen eingehend studiert.

a) Schleier

Im Mittel über viele Versuche zeigte sich, dass der Schleier nach R- oder S-Sensibilisierung potentialunabhängig weder wesentlich oxidiert noch wesentlich verstärkt werden kann (Abb. 2). Dies könnte an sich auch mit Sensibilisierungsprodukten erklärt werden, die bis  $E_{Ag/Ag^+} + 330$  mV, den positivsten angewandten Potentialen, nicht bleichbar sind. Dagegen sprechen aber folgende Tatsachen:

- Auch in der reduktionssensibilisierten Emulsion, wo höchstens (bleichbare) Ag-Keime erwartet werden können, war der Schleier im untersuchten Bereich (bis  $E_{Ag/Ag^+} + 50$  mV) beständig (Abb. 3).

Abb. 2: Potentialunabhängige Bleichresistenz des Schleiers nach Schwefelsensibilisierung

D<sub>s</sub>: Nach Redoxbehandlung entwickelte Schleierdichte

D<sub>so</sub>: Schleierdichte der nicht redoxbehandelten Referenzproben

(Zur Lage des Ag/Ag<sup>+</sup>-Gleichgewichtspotentials siehe Abb. 1)

Entwicklungszeiten:

(□), □ 3 min (●), ■ 5 min

Der Bromidgehalt des Behandlungsmediums wurde variiert:

(□), ■ pBr = 2 □, ■ pBr = 4

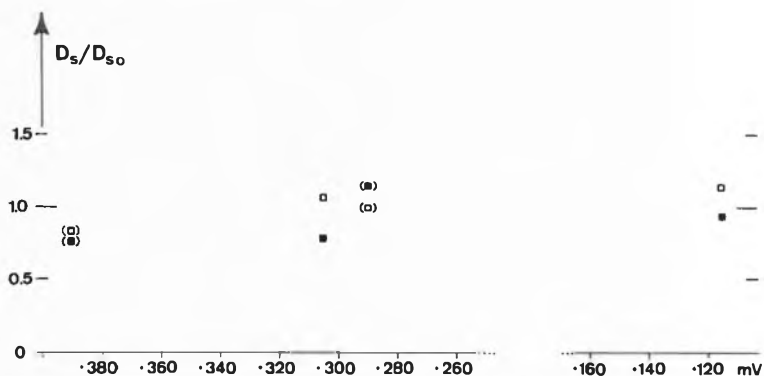


Abb. 3: Potentialunabhängige Bleichresistenz des Schleiers nach Reduktionssensibilisierung

D<sub>s</sub>: Nach Redoxbehandlung entwickelte Schleierdichte

D<sub>so</sub>: Schleierdichte der nicht redoxbehandelten Referenzproben (Zur Entwicklungszeit siehe Abb. 1)

- Das Ag<sub>2</sub>S/Ag<sup>+</sup>-Normalpotential liegt bei 0,85 V [3], d.h. nur 50 mV höher als  $E^0_{Ag/Ag^+}$ .

Der Schluss, sowohl nach R- als auch nach S-Sensibilisierung sei ein Versagen des Kolloidschutzes der Gelatine für Entwickelbarkeit von Schleier verantwortlich, scheint also berechtigt. Versuche mit verkürzter Entwicklungszeit, welche Vergleiche der Entwicklungskinetik redoxbehandelter Proben erlauben, erhärteten den Eindruck, R- und S-Schleier seien mindestens in kubisch-monodispersen Emulsionen ununterscheidbar. Deshalb werden zwei Modelle für Schleierbildung vorgestellt, welche davon ausgehen, dass in beiden untersuchten Sensibilisierungsarten eine Reduktion als entscheidender chemischer Vorgang stattfindet:

- Eine Reduktionsreaktion an den adsorbierten Gelatinemolekülen schwächt den Kolloidschutz. Dabei wird vermutet, dass funktionelle Gruppen der Gelatine, welche nicht an die Kristalloberfläche gebunden sind, in Aktion treten.
- Zumindest auf monodispersen Kuben, wie sie in den hier verwendeten Modellemulsionen vorhanden waren, gibt es nur wenige ausgezeichnete, reaktionsfreudige Oberflächenstellen. Unter der Annahme, sie seien sowohl zur Adsorption der Gelatine als auch zur Keimbildung prädestiniert, kann erwartet werden, dass beim Aufbau von Fremdzentren während Sensibilisierung die Gelatine in manchen Fällen oder immer irreversibel abgelöst wird. Es wird postuliert, dass eine so induzierte Entwicklungsfähigkeit auch nach Wegbleichen der Keime weiterbesteht. Aufgrund der Übereinstimmung des Redox-/Entwicklungs-Verhaltens müssten wohl in beiden Sensibilisierungsarten Ag-Keime als Ursache der Desorption angesehen werden. Innerhalb dieses zweiten Modells ist der Schluss zulässig, schon

vor allfälliger Oxidationsbehandlung sei der desorbierte Zustand der Gelatine für Einleitung der Entwicklung primär entscheidend.

#### b) Latente Bilder

Die Besprechung wird hier auf den Bereich schwacher Belichtungen beschränkt.

Die bereits erwähnten bleichresistenten Anteile der Latentbilder (Abb. 1) treten erst nach R- oder S-Sensibilisierung auf; in der unsensibilisierten Version fehlen sie. Weiter scheint mindestens ein qualitativer Zusammenhang zwischen diesen Anteilen und den jeweiligen photographisch-sensitometrischen Empfindlichkeiten pro Belichtungszeit zu bestehen.

Auch das Phänomen oxidationsbeständiger Entwickelbarkeit von latenten Bildern wird mit einem Versagen der kolloidalen Schutzwirkung der Gelatine erklärt. Gesamthaft wird nachstehender Mechanismus der Empfindlichkeitssteigerung durch R- und S-Sensibilisierung nahegelegt, welcher nach der Erleichterung des Aufbaus von Latentbildzentren [4] im Spiel sein dürfte: Eine Schwächung des Kolloidschutzes erlaubt es dem Entwickler, in einer sensibilisierten Emulsion bereits kleinere Latentbildkeime zu erfassen als in der entsprechenden unsensibilisierten Emulsion. Es handelt sich also um eine zusätzliche «Entwicklungs-Sensibili-

sierung» [4], welche sonst nur bei Au-Sensibilisierung im Gespräch ist. (Dort wird angenommen, dass durch Einbau von Goldatomen schon extrem kleine Latentbildzentren katalytisch aktiv werden.)

In der Au-sensibilisierten Emulsion scheint eine potentialunabhängige Bleichresistenz der latenten Bilder merkwürdigerweise zu fehlen.

Für gewisse hier nicht besprochene Untersuchungen wurden zu Vergleichszwecken auch kommerzielle polydisperse Emulsionen verwendet. Dort trat nie ein gesicherter oxidationsbeständiger Anteil irgendwelcher latenter Bilder auf. Es darf daher vermutet werden, dass ausschliessliche Anwesenheit von 100-Flächen an AgBr-Emulsionskörnern notwendige Bedingung für das Vorkommen bleichresistenter Entwicklungszentren sein könnte.

Autoreferat

#### Literatur

- 1 *W. F. Berg*: *Chimia* 26 (1972) 611.
- 2 *E. A. Frei*: *Phot. Korr.* 105 (1969) 21.
- 3 *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Bd. Ag, Teil B 3, S. 41, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 4 *W. F. Berg*: *Chimia* 30 (1976) 529.

## Chemie-Dissertationen 1976

### Universität Basel

#### Institut für Anorganische Chemie

*Kallianou Chariklia*: Metallaustausch an einem makrozyklischen Liganden (*Th. Kaden*\*).

*Lotz Tobias*: Synthese und Metallkomplexe von  $\beta$ -Aminoäthyl- und  $\beta$ -Hydroxyäthyl-substituiertem 2,12-Dimethyl-3,7,11,17-Tetraazabicyclo(11.3.1)Hepta-Deca-1(17),13,15-Trien (*Th. Kaden*\*).

*Reimann Manfred*: Komplexbildungskinetik von Pentaaza-Makrozyklen mit 3d-Metallionen (*Th. Kaden*\*).

*Ruesch Heinz*: Zur katalytischen Aktivität zweiter wasserlöslicher Kobalt(III)-Porphyrin-Komplexe (*H. Sigel*\*).

*Tschudi Peter*: Einfluss der Ligandflexibilität auf die Komplexbildungsgeschwindigkeit von Tetraazaanulenen mit 3d-Metallionen (*Th. Kaden*\*).

#### Institut für Organische Chemie

*Csendes Ivan*: Studien zur Partial- und Totalsynthese des Makrolidantibiotikums Cytochalasin B (*Ch. Tamm*\*).

*Dinkel Rolf*: Thermisch induzierte Skelettlagerungen bei 5,5-disubstituierten 1,3-Cyclohexadienen (*P. Schiess*\*).

*Hüsler Rinaldo*: Über die intramolekulare nukleophile Substitution am sekundären Kohlenstoffatom (*C. A. Grob*\*).

*Robert Jean-Louis*: Beiträge zur Biosynthese von Cytochalasin B (Phomin) (*Ch. Tamm*\*).

*Senn Peter*: Zur Biosynthese von Rubratoxin B (*Ch. Tamm*\*).

*Siegfried Theodor*: Umlagerungs-induzierte Fragmentierung von Azabicyclooctanen (*C. A. Grob*\*).

#### Physikalisch-Chemisches Institut

*Allan Michael*: Emission Spectroscopy of Polyatomic Radical Cations Excited by Electron Impact in the Gaseous Phase (*J. P. Maier*\*).

*Dannacher Josef*: Beitrag zur Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenzspektroskopie (*J. Vogt*\*).

*Gisin Markus*: Azo-Derivate als photochemische Vorläufer von 2,3- und 1,8-Naphthochinodimethan (*J. Wirz*\*).

\* = Dissertationsleiter

*Gygax Rudolf*: Electronic and Photochemical Properties of 1,6,6a-Trithiapentalene and Some of Its Aza- and Oxa-Homologues (*R. Gleiter*\*).

*Haidegger Eva Maria*: Über die Eignung des Jods als Indikator der Mizellbildung ionischer Tenside in apolaren Medien (*H. F. Eicke*\*).

*Lanyiova Zuzana*: Darstellung organischer Radikal-Kationen durch  $\gamma$ -Strahlen und Untersuchung ihrer Elektronenstruktur (*E. Haselbach*\*).

*Rehak Juraj*: Struktur und Aufbau von Mikroemulsionen in apolaren Medien (*H.-F. Eicke*\*).

*Wullschlegel Ernst*: NMR-Spektroskopie orientierter Moleküle. Komplikationen bei der Bestimmung der NMR- und Strukturparameter (*P. Diehl*\*).

*Wydler Christoph*: Teil I: ESR-Untersuchungen an  $^{13}\text{C}$ - und  $^{33}\text{S}$ -Isotopen in natürlicher Häufigkeit. Teil II: ENDOR-Spektroskopie von Radikal-Anionen in Lösung (*F. Gerson*\*).

#### Institut für Farbenchemie

*Gruntz Urban*: Inverse Photochromie an bifunktionellen Cyaninfarbstoffen (*H. Balli*\*).

*Ritter Helmut*: Synthese, Konstitution und Komplexbildung o,o'-disubstituierter Azopyrazol-Farbstoffe (*H. Balli*\*).

#### Biozentrum

*Betschart Bruno*: Veränderungen der Zellmembran während der Differenzierung embryonaler Skelettmuskelzellen in vitro (*M. M. Burger*\*).

*Gysin Reinhard*: Untersuchungen über Ganglioside und Glykoproteine in Neuroblastom-Zellen (*M. M. Burger*\*).

*Sieber-Blum Maya*: Isolation, Charakterisierung und Biosynthese von Kernmembranen in den verschiedenen Phasen des Zellzyklus (*M. M. Burger*\*).

### Universität Bern

#### Institut für Anorganische Chemie

*Bart Gerhard*: Bestimmung von Spurenelementen in der Aare mit Neutronenaktivierungsanalyse (*H. R. von Gunten*\*).

**Beutler Peter:** Hydrolyse inerte Metallaquoinen (*H. Gamsjäger\**).

**Felix Franz:** Darstellung und Eigenschaften von Pentacyanoferraten mit stickstoffhaltigen aromatischen Liganden (*A. Ludi\**).

**von Felten Hans:** Sauerstoffaustausch zwischen Oxoanionen und Wasser (*H. Gamsjäger\**).

**Fürst Bernhard:** Das koordinationschemische Adsorptionsmodell: Oberflächenkomplexbildung von Cu(II), Cd(II) und Pb(II) und SiO<sub>2</sub> (Aerosil) und TiO<sub>2</sub> (Rutil) (*P. Schindler\**).

**Gupta Satish Kumar:** Über die Phosphat-Elimination in den Systemen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-γ-FeO(OH) und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-FeCl<sub>3</sub> und die Eigenschaften von Klärschlamm-Phosphat (*P. Schindler\**).

**Rohrbach Peter:** Minigrind-Dünnschichtzellen und ihre Anwendung auf die Untersuchung der Adsorption von Kupfer an Festelektroden (*E. Schmidt\**).

**Ryser Peter:** Omegaphorese: Theorie und Anwendung einer Analysenmethode (*E. Schumacher\**).

#### Institut für Organische Chemie

**Bigler Peter:** Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von Acyloxy-halogen-alkanen (*M. Neuenschwander\**).

**Bruhin Jürg:** Azaanaloge des 2.2 Paracyclophans. Experimentelle und theoretische Untersuchungen in der 2.2(2,5)Pyridinophanreihe (*W. Jenny\**).

**Christen René:** Entwicklung eines Kalorimeters und eines Dilatometers zur Untersuchung von Sorptionsprozessen in flüssiger Phase (*H. Arm\**).

**Cramer Yngvar:** Die Drei-Kammer-Dünnschichtchromatographie (*H. Arm\**).

**Davatz Alexander:** Unsymmetrische 2.2 Paracyclophane mit intramolekularer CT-Wechselwirkung. Untersuchung der photochemischen S-Eliminierung in der Reihe der Dithiacyclophane (*W. Jenny\**).

**Leutert Thomas:** Carbonylolefinierungen mit Stickstoff enthaltenden Phosphor-Yliden und Phosphonat-Carbanionen (*A. Marxer\**).

**Mooser André E.:** Untersuchungen zur Struktur von Heptafulvenen (*M. Neuenschwander\**).

**Wenger Jean:** Beiträge zur Synthese von Inchain-Epoxiden (*H. Pfander\**).

**Wittwer Fritz:** I. Untersuchungen zur Carotinoidzusammensetzung im Safran. II. Eine neue Methode zur Darstellung von Glucosyl-Estern des Crocetins und der Vitamin-A-Säure (*H. Pfander\**).

#### Institut für Biochemie

**Fischer Franz Josef:** Isolierung von humanem Serumkallikrein und Versuche zur Plasminogenaktivierung (*E. E. Rickli\**).

**Otz Ursula:** Erzeugung hapten-spezifischer Toleranz in C3H-Mäusen mit penicillolylierten Aminosäure- und Kohlehydratpolymeren (*C. H. Schneider\**).

#### Medizinisch-Chemisches Institut

**Sauter André:** Untersuchungen über Disulfiram und seine Wirkungen (*J. P. von Wartburg\**).

#### Pharmazeutisches Institut

**Brunner Peter:** Wertbestimmung von Cortex condurango (*E. Steinegger\**).

**Gerber Andreas:** Untersuchungen zum Stoffwechsel von Anthron-Derivaten (*W. Wiegbebe\**).

**Küpfer Adrian:** Unterschiede in der hepatischen Hydroxylierungsrate von stereoisomeren Hydantoinen (*R. Preisig\**).

**Marty Stephan:** Wertbestimmung von Radix liquiritiae (*E. Steinegger\**).

**Perrollaz François-Felix:** Strukturaufklärung von Alkaloid D aus *Cynanchum vincetoxicum* (L.) (*W. Wiegbebe\**).

**Rohrbach-Munz Barbara:** Hofmann-Abbau des 1-(Diphenylhydroxymethyl)-2,2-dimethyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisocholinium-hydroxyds und Untersuchungen zu Kern- und α-Chlorierungen bei Säureamiden (*W. Wiegbebe\**).

**Sauter André:** Untersuchungen über Disulfiram und seine Wirkungen (*J. P. von Wartburg\**).

**Schlöffli Ernst:** Effekt akzessorischer Faktoren und immunpotenzierender Stoffe auf die Induktion zytotoxischer T-Zellen in gemischten Mäuselymphozytenkulturen (*F.-M. Dietrich\**).

**Stephan Hans-Michael:** Untersuchungen zum Mechanismus der Umsetzung von 1-(2'-a-Hydroxyalkyl-benzyl)-N-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin zu 3-Phenylisochromanen (*W. Wiegbebe\**).

#### Theodor Kocher Institut

**Schaller Johann:** Die Fraktionierung von Polystyrolen und Styrol-Acrylnitril-Copolymeren durch Verteilung in flüssigen Phasenpaaren (*P. von Tavel\**).

### Université de Fribourg

#### Institut de Chimie Inorganique et Analytique

**Büttler Bruno:** Charge-transfer Komplexe zwischen Bis-o-phenylendiamido-Nickel Verbindungen und organischen Akzeptoren (*A. von Zelewsky\**).

**Haas Otto:** ESR-Untersuchungen der Anlagerungsverbindungen des N,N'-Bis(salicyliden)-o-phenylendiamino-kobalt(II)-Komplexes (*A. von Zelewsky\**).

**Rohrbasser Claude:** Etude des chlorures d'éléments terreux et de leurs complexes avec le chlorure de cuivre (II) en phase gazeuse par la spectroscopie Raman (*C. W. Schläpfer\**).

#### Institut de Chimie Organique

**Fathi Behrouz:** Mechanistische Untersuchungen der Cyclisierung von Arylpentanol (*E. Giovannini\**).

**Jolidon Synèse:** Thermische und säurekatalysierte Amino-Claisen-Umlagerungen in aromatischen Systemen (*H.-J. Hansen\**).

**Vuilleumier Herbert:** <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische, polarographische und epoxydierungskinetische Untersuchungen in der Benzocycloalkenreihe. Ein Beitrag zur Kenntnis des Mills-Nixon-Effektes (*E. Giovannini\**).

#### Institut de Chimie Physique

**Kramis Jost:** Berechnung der Elektronenverteilung des Methylcyclobutadiens im Rahmen der Mesomeriemethode mit allen Valenzdispositionen. Die Kinetik der Deuterierung von Acetylenen (*O. Klement\**).

### Université de Genève

#### Département de Chimie Minérale et de Chimie Analytique

**Baltzinger Jean-Claude:** Etude du comportement chimie et électrochimique du silicium dans le système KF-HF (*R. Monnier\**).

**Cupelin François:** Contribution à l'étude de la répartition du dioxyde d'azote à l'interface Air-eau (*W. Haerdi\**).

**Dogan Selim:** Etude de la préconcentration et du dosage de traces de mercure par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme. Application aux milieux naturels (*W. Haerdi\**).

**Menzinger Charles:** Etude fluorimétrique de mécanisme de complexation de l'acide borique par l'HMCB, dans l'acide sulfurique concentré, et application au dosage de traces de bore (*M. Monnier\**).

**Nawratil Bernard:** Etude cinétique et mécanistique de la réaction du nitrate avec le bianthronyl en milieu acide sulfurique concentré et application au dosage de traces de nitrage (*M. Marcantonatos\**).

**Nembrini Giorgio:** Etude et application des propriétés voltamétriques des composés d'hydrolyse du fer (III) (*W. Haerdi\**).

*Parthasarathy Vanaja*: A study of the stability of some complexes of Palladium (II) (*C. K. Jørgensen* \*).

*Waefler Jean-Pierre*: Etude de l'électrolyse de Kolbe en milieu non aqueux et de la décomposition thermique de divers acétates de sodium polyhalogéno-substitués (*W. Haerdi* \*).

#### Département de Chimie Organique

*Delay Arlette*: Les additions électrophiles sur l'hexaméthyl-Dewarbenzène (*C. W. Jefford* \*).

*Dunand Albert*: Géométrie de la liaison carbone-halogène et contacts interhalogènes courts – Analyse de l'empilement moléculaire des structures cristallines du chlorotriphénylméthane et du bromotriphénylméthane (*R. Gerdil* \*).

*Grosclaude Jean-Pierre*: Le comportement thermique et photochimique des 5-acétylbicyclo[2.1.0]pentanes (*K. Schaffner* \*).

*Perlberger Jean-Claude*: Etude conformationnelle des vitesses d'oxydation chromique des alcools secondaires (*P. Müller* \*).

*Rimbault Christian*: Etude mécanistique sur l'addition de l'oxygène singulet aux oléfines cycliques et bicycliques (*C. W. Jefford* \*).

*Tegmo-Larsson Inga-Mai*: 1 et 2-phényl-3-acétyl-1-cyclopentènes et 1-phényl-5-acétyl-bicyclo[2.1.0]pentanes: Photochimie et réarrangements thermiques (*K. Schaffner* \*).

*Winter Béat*: Etude de mécanisme du photoréarrangement d'une cyclohexénone  $\beta,\gamma$ -insaturée (*K. Schaffner* \*).

#### Département de Chimie Physique

*Biselx Charles*: Etude thermodynamique et dipolaire de complexes à transfert de charge de type (n-a $\sigma$ ) en solution. Quinoléine-, quinoléines substitués – interhalogènes (*D. Janjic* \*).

*Glangetas Alain*: Etude par spectrométrie de masse de dérivés de sucres furanniques bloqués (*A. Buchs* \*).

#### Département de Biochimie

*Tempia-Caliera Pierre Olivier*: Contribution de l'hydrogène et du carbone des acides oléique et octanoïque à la lipogénèse chez la souris vivante (*E. A. Stein* \*).

#### Département de Biochimie Médicale

*Bas-Retiere Sylvette*: Essai d'estimation du degré de saturation de la pyruvate carboxylase et de l'acétyl CoA carboxylase dans le foie de souris nourries et à jeun (*P. Favarger* \*).

*Imesch Elisabeth*: Effet de la prostaglandine E<sub>1</sub> sur la gluconéogénèse, l'estérification et la synthèse des acides gras dans le foie de rat perfusé (*S. Rous* \*).

*Tempia-Caliera Pierre-Olivier*: Contribution de l'hydrogène et du carbone des acides oléiques et octanoïques à la lipogénèse chez la souris vivante (*P. Favarger* \*).

#### Laboratoires de Chimie Pharmaceutique et de Chimie Organique Propédeutique

*Schwarzenbach Dominique*: Synthèse et étude des propriétés des sucres halogénés, insaturés, ramifiés et de certains de leurs nucléosides (*J. M. J. Tronchet* \*).

*Glangetas Alain*: Etude par spectrométrie de masse de dérivés de sucres furanniques bloqués (*J. M. J. Tronchet* \*).

## Université de Lausanne

#### Institut de Chimie Minérale et Analytique

*Dayer André*: Contribution à l'étude des diagrammes de phases des systèmes Co-Ge et Ni-Ge (*P. Feschotte* \*).

*Favez Christian*: Stabilité, structure et dynamique d'adduits d'halogénures de niobium(V) et de tantale(V) avec des ligands phosphorylés (*A. E. Merbach* \*).

*Huynh Cong Khanh*: Contribution à l'étude des propriétés luminescentes de solutions de terres rares dans des solvants aprotiques polaires (*G. Brunisholz* \*).

*Ruzicka Steve*: Etude structurale et dynamique de l'isomérisation cis-trans dans les adduits SnX<sub>4</sub>-2L (*A. E. Merbach* \*).

#### Institut de Chimie Organique

*Bui-Nguyen Mai Huong*: Mécanisme de l'hydrolyse acide des aryldiazoacetates de méthyle et du N,N-Diméthyl-Phényl-2-Diazo-Acetamide (*H. Dahn* \*).

*Harder Raymond*: Etude de la formation et des réarrangements des carbènes et nitrènes (*C. Wentrup* \*).

*Huynh Ba Tuong*: Etude de la réaction de Wittig et ses variantes: Mécanisme et stéréochimie (*M. Schlosser* \*).

#### Institut de Biochimie

*Fritsche Rodolphe*: Identification d'un nouvel antigène oncofoetal humain et étude de la spécificité tumorale de l'antigène carcino-embryonnaire (*J. P. Mach* \*).

## Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

#### Institut de Chimie Physique

*Dolivo Gilles*: Etude des électrons piégés dans le méthylcyclohexane irradié à 77 K aux rayons  $\gamma$  (*T. Gäumann* \*).

*Nguyen Quoc-Tuan*: Radiolyse du n-hexane en présence de capteurs (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>) (*T. Gäumann* \*).

*Parisod Gérald*: Application de la résonance cyclotronique à l'étude de l'ionisation chimique des hydrocarbures en présence de méthane (*T. Gäumann* \*).

#### Institut de Génie Chimique

*Nguyen Trong Thinh*: Etude d'un procédé de fabrication de l'hydrazobenzène par voie électrochimique en milieu non aqueux. Application à la synthèse des diphényl-1,2 pyrazolidine diones-3,5 (*E. Plattner* \*).

## Universität Zürich

#### Anorganisch-chemisches Institut

*Neukomm Heinrich*: Beiträge zur Chemie ein- und mehrkerniger Cyclopentadienyl-Kobalt- und Rhodium-Komplexe (*H. Werner* \*).

#### Organisch-Chemisches Institut

*Bosshardt Herbert*: Alkaloide aus Aphelandra- und Chaenorrhinum-Arten; zur Struktur von Aphelandrin (*M. Hesse* \*).

*Gakis Nicolas*: Photochemische Cycloadditionen von 2H-Azinen mit phosphorhaltigen Dipolarophilen und Kohlendioxid (*H. Schmid* \*).

*Hermann Emil Kurt*: Totalsynthesen von Betalainfarbstoffen (*A. Dreiding* \*).

*Huber Martin Konrad*: Darstellung und Reaktionen von Cyclopropancarbaminale (*A. Dreiding* \*).

*Iff Robert*: Zur Konfiguration und Konformationsermittlung von N(1)-Nicotiniumsäureamid-Glycosiden (*M. Viscontini* \*).

*Koch-Pomeranz Ursula*: I. Photochemische Cyclisierung von Allylanisolen und C-Allyl-anilinen. II. Die durch Silberionen katalysierte Umlagerung von Propargylphenyläthern (*H. Schmid* \*).

*Lerch Elsbeth*: A. Reaktionen von Glutaminsäuredimethylester im Massenspektrometer. B. Modellreaktionen für die Synthese des Sperminalkaloids Chaenorrhin (*M. Hesse* \*).

*Stadelmann René Josef*: Produktion von stereoisomeren Muscarinen in vitro sowie über deren Verbreitung innerhalb der Ordnung der Agaricales (*C. H. Eugster* \*).

*Tsaklidis Joannis N.*: Elektrophile Substitutionsreaktionen an Azulen, Benzofuran und Indolen durch 1,4-Benzochinon-2-carbonsäuremethylester. Eine neue Synthese von 1-Methyl-7,10-dimethoxy-2,6-dihydro-naphtho[1,2,3-cd]indol-6-on (*C. H. Eugster* \*).

*Wälchli-Schaer Elisabeth*: Synthese von threo-cis- und threo-trans- sowie von erythro-cis- und erythro-trans-Dihydropalustrin (*C. H. Eugster* \*).

*Physikalisch-Chemisches Institut*

*Henne Andreas*: Enole in der Photochemie aliphatischer Carbonylverbindungen (*H. Fischer* \*).

*Itzel Hanshelmut*: Elektronenspinresonanz-Untersuchungen zu Umlagerungsreaktionen von Alkylradikalen in Lösung (*H. Fischer* \*).

*Institut für Molekularbiologie I*

*Schaffner Walter*: Sequence Determination of a Family of Closely Related 6 S RNA Species, the Nanovariant (*Ch. Weissmann* \*).

*Institut für Pharmakologie und Biochemie*

*Hossli Rolf*: Neuronale Desoxyribonukleinsäure-Polymerasen der Grosshirnrinde der Ratte – Aktivitätsmuster in der postnatalen Entwicklung (*C. C. Kuenzle* \*).

*Hübscher Ulrich*: Neuronale Desoxyribonukleinsäure-Polymerasen der Grosshirnrinde der Ratte – Aktivitätssteigerung durch stimulierende Umweltseinflüsse? (*C. C. Kuenzle* \*).

*Pelloni-Müller Gudrun*: Die postnatale Differenzierung schneller und langsamer Skelettmuskeln des Kaninchens (*M. Ermini* \*).

*Schümperli Daniel*: Isolierung neuronaler Perikaryen und ihrer Zellkerne aus dem Gehirn von Tauben (*Columba livia*) (*C. C. Kuenzle* \*).

## Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

*Laboratorium für Anorganische Chemie*

*Gimpert Hans-Rudolf*: Quadridentate Bis-(Mercapto-Aethyl)-Diphosphine und deren Komplexe mit zweiwertigen metallischen Zentren  $nd^8$  (*G. Schwarzenbach* \*).

*Junet Raymond*: Polynukleare Metallkomplexe mit Chromophoren  $MN_3S_3$ , insbesondere Rh(III) (*W. Schneider* \*).

*Stünzi Hans*: Über die Stabilität von Komplexen mit Pyrrol-Liganden (*G. Anderegg* \*).

*Laboratorium für Organische Chemie*

*Bacher Ferdinand*: Oxidation von D-Glucose und von Diaceton-L-Sorbose mit Sauerstoff (*E. Hardegger* \*).

*Bedekovic Davor*: Herstellung und Eigenschaften einiger chiraler 9,9'-Spirofluoren-polyäther (*V. Prelog* \*).

*Brunner Hans Georg*: Die Bildung des Ringes E in der Biosynthese von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin (*A. Arigoni* \*).

*Büchi Rolf*:  $^{13}C$ -kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von lipophilen, elektroneutralen Trägerliganden und ihren Komplexen (*W. Simon* \*).

*Capraro Hans-Georg*: Beitrag zur Chemie carbocyclischer und diheterocyclischer Tricyclododecane (*O. Jeger* \*).

*De Julien de Zelicourt Yves*: Contribution à l'Etude de la Dynamique de quelques Annulènes (*J. F. M. Oth* \*).

*Dubas Henri*: Beitrag zur Kenntnis der Bredt'schen Regel: Auf der Suche nach  $\Delta^{1,7}$ -Norbornen (*A. Eschenmoser* \*).

*Güggi Markus*: Darstellung von elektrisch neutralen Carriern für A-Kationen und Entwicklung  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ -Sensoren (*W. Simon* \*).

*Koch Hans Jörg*: Synthetische Versuche in der Quassinreihe (*O. Jeger* \*).

*Kratky Christoph*: Kristallstruktur von Chlorophyllderivaten (*J. D. Dunitz* \*).

*Lindner Klaus Rudolf*: Beitrag zur Chemie der  $\alpha$ -Chlor-Nitrone. Eine selektive Amidspaltung (*A. Eschenmoser* \*).

*Lohri Bruno*: Präparative Untersuchungen auf dem Gebiet der Monosaccharide (*E. Hardegger* \*).

*Lüthy Christoph*: Beiträge zur Partialsynthese von Limonin (*O. Jeger* \*).

*Marazza Fabrizio*: Zur Biosynthese von 20-iso-Sterinen: synthetische Versuche (*D. Arigoni* \*).

*Müller Jörg*: Zum Mechanismus der Inhibierung von Glutamat-Oxylacetat-Transaminase durch L-Cycloserin (*D. Arigoni* \*).

*Neupert-Laves Katarina*: Röntgenkristallographische Untersuchungen an biologisch interessanten Molekülen (*J. D. Dunitz* \*).

*Nobs Frédéric*: Zur Photochemie der E/Z-Isomeren von 10-(1-Propenyl)- $\Delta^{1,9}$ -2-octalon (*O. Jeger* \*).

*Schauwecker Pierre*: Das Dampfdruckosmometer als Durchflussdetektor in der Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (*W. Simon* \*).

*Schmid Joachim Peter*: Beitrag zur analytischen Anwendung der Curiepunkt-Pyrolyse/Gaschromatographie unter Einsatz hochauflösender Glaskapillartrennsäulen (*W. Simon* \*).

*Tobler Hans*: Wurtzitan (Tetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]<sup>9</sup>dodecan (*O. Jeger* \*).

*Uribe-Echevarria Rodrigo Diego*: Epimerisierung von Aldonsäuren und Aldonsäure-Isopropylidenderivaten (*E. Hardegger* \*).

*Laboratorium für Biochemie*

*Braun Hersz*: Funktionelle Gruppen an den aktiven Stellen des Saccharase-Isomaltase Komplexes, eines Zuckertranslokators aus der Bürstensaummembran von Enterozyten (*G. Semenza* \*).

*Technisch-Chemisches Laboratorium*

*Aeschbach Stefan*: Der Einfluss der Suspensionsgüte auf die kontinuierliche Massenkristallisation (*J. R. Bourne* \*).

*Angst Werner Reinhard*: Beitrag zur Kinetik der Dehydrocyclisierung von o-Aethylanilin zu Indol (*J. R. Bourne* \*).

*Atteya Ezzat A.*: NMR Investigation of Polypropylene and Deuterated Polypropylenes obtained under different Polymerization Conditions (*P. Pino* \*).

*Besse Jacques*: Contribution à l'étude du mécanisme de décomposition en solutions aqueuses légèrement alcalines du tétrafluoroborate de chloro-4 benzènediazonium (*H. Zollinger* \*).

*von Bezard Denis A.*: Die Hydroformylierung von in Stellung 5 perdeuterierten N-Pentenen mit Kobalt- und Rhodiumkatalysatoren (*P. Pino* \*).

*Crivelli Eros*: Über die Selektivität mischungsmaskierter Azokupplungen (*P. Rys* \*).

*Heberlein Manfred*: Synthese und Eigenschaften zweier makrocyclischer Azoverbindungen mit Annulenperimeter (*H. Zollinger* \*).

*Hilty Peter*: Beitrag zur Kenntnis des Stofftransportverhaltens pigmentierter Membranen bei der Hyperfiltration (*N. Ibl* \*).

*Horvath Milos*: Hydrodynamik und Stoffaustausch in einer flüssig-flüssig Sprühkolonne (*S. Hartland* \*).

*Hunkeler Robert*: Über Gas-Flüssig Dispersionen, mit spezieller Berücksichtigung von Zellenschaum (*S. Hartland* \*).

*Kramer Kurt*: Über die indirekte elektrochemische Oxidation von Alkylaromaten mit Cer IV (*N. Ibl* \*).

*Leucker Jean-Joseph*: Einfluss periodischer Druckschwankungen auf den Stofftransport an porösen Einzelkugeln (*W. Richarz* \*).

*Liebman Dennis*: Some Aspects of Gas Liquid Reactor Optimization – Performance Improvement in Semi-Batch Stirred Tank Reactors by Manipulating the Inlet Gas Flow Rate (*D. W. T. Rippin* \*).

*Meier Hans*: Beitrag zur Kinetik der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxid mit Ammoniak (*J. R. Bourne* \*).

*Miller Oscar Paul*: Die automatische Planung und Auswertung von Versuchen zur Entwicklung mechanistischer Modelle chemischer Reaktionen (*D. W. T. Rippin* \*).

*Moergeli Urs*: Mischeffekte bei Azokupplungen in viskosen Lösungen (*J. R. Bourne* \*).

*Müller Hans Peter*: Reduzierende Chlorierung von reiner Tonerde und Bauxit (*W. Richarz* \*).

*Müller Heinrich*: Chemische Modifizierung von Polyester in fester Phase (*H. Zollinger* \*).

**Pfefferkorn Kurt:** Über einige metallorganische Verbindungen des vierwertigen Chroms (*P. Pino*\*).

**Ringger Heinrich:** Stereoelektive Polymerisation von ( $\pm$ )-4-Methyl-1-hexen mit löslichen, optisch aktiven Titan-Aluminium-Katalysatoren (*P. Pino*\*).

**Rütti Armin:** Kristallisation von Stoffen mit hoher Löslichkeit in idealen Rührkesseln (*J. R. Bourne*\*).

#### Laboratorium für Physikalische Chemie

**Bartholdi Enrico:** Theorie der stochastischen Kernresonanz: Das Modell der stochastischen Differentialgleichung (*R. Ernst*\*).

**Büchler Heinrich:** Transiente Ionenpaare gebildet aus radikalischen Charge-Transfer Komplexen in polaren Systemen. Pulsradiolyse wässriger OH-Radikal-Reaktionen (*R. Bühler*\*).

**Dyllick-Brenzinger Christina:** The Microwave Spectrum and Structure of Pyruvic Acid (*A. Bauder*\*).

**Kühne Heinz:** IR-Spektroskopische Untersuchung der Ozon-Äthylen Reaktion in der flüssigen Phase und in der Gasphase (*Hs. H. Günthard*\*).

**Prost Léon:** Bau eines abstimmbaren Resonator-Spektrometers im X-Band (*Hs. H. Günthard*\*).

**Schäublin Stefan:** CIDNP-Experimente mit gepulster optischer und gepulster Radiofrequenzanregung (*R. Ernst*\*).

**Schweiger Arthur:** ESR, ENDOR und Trippelresonanz von Übergangsmetallsystemen mit internen Wasserstoffbrücken (*Hs. H. Günthard*\*).

**Vaccani Silvio:** Mikrowellenspektroskopische Untersuchung der Äthylen-Ozonolyse in der Gasphase sowie Analyse des Mikrowellenspektrums von Ameisensäure-Anhydrid (*Hs. H. Günthard*\*).

**Weibel Otto:** Beitrag zur photophysikalischen Charakterisierung von Coumarinen und Psoralenen (*U. P. Wild*\*).

**Welti Dieter:** Lanthaniden-induzierte Spin-Gitter-Relaxationseffekte: Interpretation und Konsequenzen für die Bestimmung der Geometrie von Molekülen in Lösung (*R. Ernst*\*).

#### Institut für Lebensmittelwissenschaft

**Achermann Andreas:** Untersuchungen über die Veränderungen des Aromas bei der Brotlagerung (*H. Neukom*\*).

**Scheffeldt Peter:** Untersuchungen über die Lipide des Weizenmehls und ihre enzymatische Oxidation in Teig, Brot und Mehlsuspensionen (*H. Neukom*\*).

**Speck Peter:** Herstellung und Lagerung von Trockengemüse mit Kochsalzzusatz (*J. Solms*\*).

**Werner Giancarlo:** Altersabhängige Veränderungen der Knorpelzusammensetzung am Beispiel des menschlichen Hüftgelenkes (*H. Neukom*\*).

#### Institut für Molekularbiologie und Biophysik

**Eberle Alex:** Untersuchungen über die Organisation der Information in  $\alpha$ -Melanotropin und Synthese von spezifisch markierten Analogen zur Rezeptorisolierung (*R. Schwyzer*\*).

**Gysi Jürg:** Isolierung und Charakterisierung der Allophycocyanine I und II und Isolierung des Phycoerythrins aus der thermophilen Blaualge *Mastigocladus laminosus* (*H. Zuber*\*).

**Hochmann Jiri:** Physikalisch-chemische Studien an Hämoglobinen (*K. Wüthrich*\*).

**Jutz Guido:** 1. Beiträge zur Struktur-Wirkungsbeziehung von Oxytocin-Analogen am Rattenuterus. 2. Versuche zur Isolierung eines Glycoproteins aus der Plasmamembran von Nebennierenrindenzellen (*R. Schwyzer*\*).

**Marchand Claudine:** Untersuchungen zur Isolierung und Charakterisierung der membranären acetylcholinbindenden Proteine im elektrischen Organ von *Torpedo marmorata* (*R. Schwyzer*\*).

**Moran Julio:** Dünnschichtchromatographische Auftrennung der Basen, Nucleoside, cyclischen Nucleotide und Nucleotide der Adenin- und der Guaninreihe; ihre Anwendung zur Bestimmung membrangebundener, Nucleotid-umsetzender Enzymaktivitäten (*R. Schwyzer*\*).

**Reigel Franz:** Versuche zur Gewinnung von thermolabilen, neutralen Proteinasen und  $\alpha$ -Amylasen aus thermophilen Bazillen (*H. Zuber*\*).

**Schmitt Herbert:** Sequenzanalytische Studien an der thermophilen Aminopeptidase I aus *Bacillus stearothermophilus* (*H. Zuber*\*).

#### Pharmazeutisches Institut

**Junod-Busch Ursula:** Isolierung, Charakterisierung und Strukturklärung der Iridoidglucoside von *Galeopsis segetum* Necker und *Galeopsis bifida* Boenninghausen (*O. Sticher*\*).

**Tirto Wardono:** Synthese einiger neuer  $\beta$ -Halogen- bzw.  $\beta$ -Hydroxyäthyl-Analoga des Procains, Paräthoxycains, Oxybucains und Cinchocains mit möglicher langdauernder lokalanästhetischer Aktivität (*J. Büchi*\*).

#### Photographisches Institut

**Themistocles Philippou:** The Preparation of Cubic, Monodisperse Silver-Iodobromide Emulsions and their Behaviour on Thio-sulfate Sensitization (*W. F. Berg*\*).

#### Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz

**Kappeler Thomas:** Über den mikrobiellen Abbau der wasserlöslichen Heizöl EL-Fraktion im Grundwasser (*K. Wuhrmann*\*).

**Reinhard Martin:** Die Bildung von chlorhaltigen organischen Verbindungen bei der Chlorung von natürlichem Wasser (*W. Stumm*\*).

**Zehnder Alex J. B.:** Ökologie der Methanbakterien (*K. Wuhrmann*\*).

## Kohlenhydrate, Aminosäuren, Biochemikalien

aus eigener Produktion, zum Beispiel

**Amygdalin, Arabinose, Dopamin HCl, Harmalin,  
Harmin, Juglon, Lactulose, Methylglucosid,  
Salicin, Umbelliferon, Usninsäure u. a. m.**

Verlangen Sie unseren Katalog mit über 800 Produkten



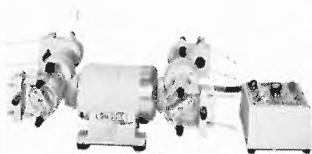
CH-8157 Dielsdorf, Postfach 2  
Telefon 01-8531835, Telex 58786 selab

Leserdienst 10

Die bewährten

**MULTIFIX**

Schlauchpumpen zum  
Fördern, Saugen,  
Umwälzen, Mischen  
und Dosieren von  
neutralen und aggressiven  
Flüssigkeiten  
und Gasen



- Förderbereiche von 2 - 532 000 ml/h
- selbstsaugend
- stufenlos regulierbar
- reversierbar

**ALOWAG AG** 4057 Basel  
Industrieservice und  
Verfahrenstechnik  
Efringerstrasse 2  
Tel. 061 26 68 63

Leserdienst 11

**Heraeus**  
LABORGERÄTE AG ZÜRICH

Zum Thema Zentrifugen

**In jedem Labor stehen  
heute Zentrifugen.  
Die technisch  
perfekten sind von  
Heraeus-Christ.**

Unser Zentrifugenprogramm geht  
von der kleinsten Kleincentrifuge  
über Labor- und Kühlcentrifugen  
bis hin zur grössten Ultracentrifuge.

Lassen Sie sich durch uns  
(Schweizer Niederlassung) zum  
Thema Zentrifugen informieren.

**Heraeus Laborgeräte AG**

Räffelstrasse 32, 8045 Zürich, Telefon 01/66 20 55  
1227 Carouge-Genève, Téléphone 022/43 21 67

Leserdienst 12

**KONTRON**  
LABORBEDARF

## Die hohe Technologie der Umwelt-Analyse

Von der einfachsten Wasseranalyse im  
Felde bis zur Spurenanalyse im Nano-  
gramm-Bereich bieten wir die passende  
Problemlösung.

- TC/TOC Analysator
- Hoch-Wasseranalysen
- Carle Gaschromatographen
- Monitor Labs Luftanalysen
- MPD für höchstselektive  
Spurenanalysen
- YSI Gasanalysengeräte
- Grosses Flüssigkeits-Chromato-  
graphie-Programm
- Partikel-Zähler

**CARLE**  
INSTRUMENTS, INC.



**METONE**

OCEANOGRAPHY



8048 Zürich  
Bernstr.-Süd 169  
Tel. 01 629262

3007 Bern  
Eigerplatz 5  
Tel. 031 459625

4127 Birsfelden  
Hauptstrasse 28  
Tel. 061 428866

1052 Le Mont-sur-Lausanne  
Z. I. Budron A  
Tel. 021 333811

Besuchen Sie uns an der Pro Aqua-Pro Vita in Basel,  
Halle 27, Stand 481

Leserdienst 13

Chimia A 51



**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**

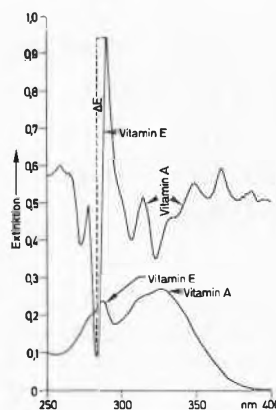
Auf dem Wolf 10, Elektro-Abteilung, Telefon 061 429090 (intern 33)

Leserdienst 14

# PERKIN-ELMER UV.

## UV-VIS Zweistrahl-Spektrophotometer

Automatischer Lichtquellenwechsel ■ Sechs Registriergeschwindigkeiten ■ Motorische Rückstellung des Monochromators ■ Einfachste Bedienung ■ Leicht zugänglicher Probenraum ■ Große Digitalanzeige



Mischung von Vitamin E-Acetat (10 µg/ml) und Vitamin A-Acetat (25 µg/ml) in Äthanol. Normalspektrum und 2. Ableitung, mit der eine genaue quantitative Bestimmung möglich ist.

**Neu!**

Wellenlängenbereich 195–800 nm ■ Meßbereiche 0–100 % T; 0–3 E; 0–4500 CONC ■ Spektrale Spaltbreiten 0,4–1–2–4 nm ■ Rauschpegel <0,0005 A bei 500 nm ■ Streulicht <0,1% T bei 220 nm und <0,5% T bei 340nm ■ Untergrundkompensator ■ Derivativ-Zubehör

# 551

PERKIN-ELMER AG · 8700 KÜSNACHT · 4052 BASEL · 1006 LAUSANNE

# Praxis, Technik

## Checklisten für die Automatisierung von chemischen Produktionsprozessen – ein Hilfsmittel für die Projektbearbeitung

Von der Kernarbeitsgruppe Automation in der SIA-Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik (SIA/FVC) erarbeitet \*

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, allen jenen ein Projektierungshilfsmittel in die Hand zu geben, welche in einem Team an der Automatisierung einer chemischen Produktionsanlage mitarbeiten. Selbstverständlich müssen im allgemeinen die erarbeiteten Checklisten jeweils noch projektspezifisch angeglichen und verfeinert werden.

### Die Kernarbeitsgruppe stellt sich vor

Zum Anlass der Veröffentlichung des ersten Beitrags gestatten wir uns, unserer verehrten Leserschaft die Kernarbeitsgruppe kurz vorzustellen.

Um den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Automation im SIA/FVC nicht nur mit Hinweisen auf eigene und fremde Veranstaltungen, wie Tagungen, Fortbildungskurse u. a. m. dienlich zu sein, wurde eine Kernarbeitsgruppe zur Bearbeitung von Themen gebildet, welche für die Mitglieder von Interesse sind.

Das Ergebnis der Bearbeitung soll den Mitgliedern jeweils in geeigneter Form (Separata oder Informationstagungen) zur Kenntnis gebracht werden.

Die Kernarbeitsgruppe besteht aus Leuten, die im täglichen Leben an der Front der Automation stehen und in der Gruppe Automation des FVC eine Art intensivierte Aktivmitgliedschaft haben. Sie setzt sich zusammen wie folgt:

- Dr. *Peter A. Fink*, dipl. Masch.-Ing. ETHZ/SIA, Leiter Sektor Automatiksysteme der Sandoz AG, Dozent für Regelungstechnik am Technikum beider Basel;
- *Robert Fretz*, dipl. Masch.-Ing. ETHZ, Leiter der Instrumentierungsgruppe der Hoffmann-La Roche AG;
- *Paul Hadorn*, dipl. El.-Ing. ETHZ, Prozessrechnergruppe des wissenschaftlichen Rechenzentrums der Ciba-Geigy AG;
- *Jacques D. Leiby*, dipl. El.-Ing. ETHZ, cand. PhD, Direktor der Interautomation AG Schweiz;
- Prof. Dr. *Walter Schaufelberger*, dipl. El.-Ing. ETHZ, Assistenzprofessor für Automatik an der ETHZ;

\* In der Überzeugung, dass diese Arbeit durch die CHIMIA/Chemie Report einen sehr interessierten Leserkreis erfasst, haben wir uns entschlossen, sie mit der freundlichen Einwilligung der Schweizerischen Bauzeitung (94 [1976] Heft 27) nachzudrucken.

– Dr. *Paul Schwyn*, dipl. El.-Ing. ETHZ, Leiter der Gruppe Kybernetik der Sandoz AG.

Das erste Thema, welches von der Kernarbeitsgruppe in periodischen Sitzungen behandelt wurde, ging als interessierendes Thema aus einer Umfrage bei allen Aktiv- und Passiv-Mitgliedern der FVC-Gruppe Automation hervor. Dabei handelt es sich tatsächlich um ein aktuelles und vieldiskutiertes Thema, nämlich um die Festlegung eines MSR-Systemkonzeptes (MSR = Messen, Steuern, Regeln) für einen chemischen Prozess.

### Zwei Checklisten als Hilfsmittel für die Projektbearbeitung

Um das Automatik- oder MSR-Konzept aufzustellen, wurde eine erste Checkliste entworfen. Sie enthält Fragen, welche nach Kategorien geordnet sind und dem MSR-Ingenieur wichtige Grundlagen zum Entwurf des Automatikkonzeptes geben sollen. Aus diesem Grund wurde neben jeder Frage eine Rubrik für den potentiellen Beantworter der Frage in einem Projekt und eine weitere Rubrik für eine allfällige Umschreibung des Ziels der Frage durch den MSR-Ingenieur offengelassen. In Klammern wurden in diesen beiden Rubriken Beispiele für mögliche Beantworter und Zielumschreibungen angegeben. Die Absicht ist jedoch, dass diese beiden Rubriken erst für ein aktuelles Projekt in einer projektspezifischen Form je nach Zusammensetzung der Projektgruppe und je nach allgemeiner Zielsetzung ausgefüllt werden sollen. Durch Versenden der so vorbereiteten Liste an die in Frage kommenden Beantworter vor einer Projektsitzung kann wertvolle Zeit eingespart werden, indem sich jeder im voraus Gedanken zu denjenigen Fragen machen kann, welche er beantworten soll.

Bevor diese erste Checkliste «Automatikkonzept» wiedergegeben werden soll, sei noch darauf hingewiesen, für welches Stadium im Projektablauf die Anwendung der Liste vorgesehen ist und wie eine aktuelle Projektgruppe zusammengesetzt sein kann.

Nach *Ullmann* [1] werden verschiedene Stufen der Planung in einem Projekt unterschieden:

- A Vorkalkulation für Grössenordnungen (ungenauer als  $\pm 30\%$ )

- B Vorkalkulationsstudie ( $\pm 30\%$  genau)
- C Vorläufige Vorkalkulation ( $\pm 20\%$ )
- D Endgültige Vorkalkulation ( $\pm 10\%$ )
- E Detaillierte Vorkalkulation ( $\pm 5\%$ ).

Mit der Checkliste «Automatikkonzept» soll nach B eingestiegen werden. Insbesondere sollen also das zur Anwendung kommende Verfahren und ein erstes Apparate-Flowsheet bereits vorliegen. Über ein Automatikkonzept kann man nämlich erst dann sprechen, wenn man weiss, was man prozesseitig machen will! Dies schliesst andererseits aber nicht aus, dass es durch die Bearbeitung des Automatikkonzepts Rückwirkungen auf die Apparatur geben kann (z.B. Umstellung von kontinuierlicher Fahrweise auf Batch-Fahrweise oder umgekehrt usw.).

Was nun die mögliche Zusammensetzung einer aktuellen Projektgruppe anbetrifft, sei auf eine Projektorganisation [2] verwiesen. Darin kommen u.a. folgende Disziplinen vor:

- *Bauseitig:* verantwortlicher Bauingenieur (BI)
- *Prozesseitig:* Entwicklungschemiker (EC)  
Betriebschemiker (BC)  
Verfahrenstechniker (VT)
- *Installationsseitig:* verantwortlicher Installationsingenieur (INST)
- *MSR-seitig:* verantwortlicher MSR-Ingenieur (MSR)

Die MSR-Seite umfasst alles vom Messfühler bis zum Stellgerät, einschliesslich Energien, wie Starkstrom und Druckluft, bei Rechnerprojekten auch Rechner-Hardware und -Software. Mit diesen mnemonischen Buchstaben in Klammern seien in der Liste mögliche Beantworter von Fragen angegeben. In einem aktuellen Projekt können die entsprechenden Leute (evtl. auch aus zusätzlichen Bereichen) namentlich eingetragen werden.

Die Fragen zur Festlegung eines Automatikkonzepts nehmen auf folgende Zielpunkte Bezug:

- I) Bedienungsphilosophie für die Anlage
- II) Mechanisierungsgrad der Apparatur
- III) MSR-Technologie
- IV) Allg. Projektplanung und -realisierung
- V) Projektorganisation bezüglich Automatik
- VI) MSR-Anforderungen vom Prozess
- VII) Infrastruktur (Wartung, Hilfsenergien usw.)
- VIII) Raumkonzept.

Mit diesen römischen Zahlen in Klammern seien in der Liste Hinweise auf den möglichen Zweck (Ziel) der Frage gegeben.

Die Gesamtheit der aufgestellten, für den Automationsingenieur wesentlichen Fragen wurde in 10 Kategorien unterteilt.

Tabelle 1: Checkliste 1 für das Automatikkonzept

Frage	Beantworter	Ziel
<b>1. Standort</b>		
<i>Personalmarkt</i>		
Angebot (und Qualifikation) an:		
- Gelernte Chemiarbeiter?	(BC)	(I, II)
- Hilfsarbeiter		(I, II)
- MSR-Personal (Installation und Unterhalt)		(VII)
- Anlagenfahrer, Operators		(I, II)
Wieviel Personal ist zum Fahren des Prozesses vorgesehen (Anzahl pro Kategorie und Qualifikationsanforderungen)?		
	(BC)	(I, II, VI)
<i>Infrastruktur der eigenen Firma</i>		
- Sind am vorgesehenen Standort bereits Produktionsanlagen vorhanden?	(BC)	(VII)
- Ist eine eigene MSR-Serviceorganisation vorhanden (Kapazität und Ausbildungsstand)?	(MSR)	(VII)
- Ist eine lokale Ingenieurorganisation vorhanden?	(INST, MSR, VT)	(IV, V)
<i>Ökologie</i>		
- Anforderungen bezüglich Ökologie?	(VT)	(II, VI)
<i>Arbeitshygiene</i>		
- Anforderungen bezüglich Arbeitshygiene (Gas, Staub, Lärm, Temperatur...)?	(VT, BC)	(I, II, VI)
<i>MSR-Lieferanten</i>		
- Anzahl und Qualität der Servicestellen?	(MSR)	(III, VII)
- Welches ist das erhältliche Gerätespektrum und welche Hauptlieferanten gibt es?	(MSR)	(III)
<i>Verkehrslage</i>		
- Welches sind die Folgerungen aus der Verkehrslage, falls Anlagestandort und Projektbearbeitungsstandort nicht identisch sind?	(VT, MSR, INST)	(III)
<b>2. Verfahren</b>		
- Vorgesehene automatisierte Betriebsarten (wie Anfahren, Normalbetrieb, Ausfahren...)?		
	(BC, MSR)	(II, VI)
- Fahrweise: Batch?	(EC, BC)	
Gemischt semikontinuierlich?		(VI)
Kontinuierlich?		
- Verwendungszweck der Apparatur:		
Einzweckapparatur?	(EC, BC)	} (II, VI)
Mehrzweckapparatur?		
Produkt bekannt?		
Nur Produktgruppe bekannt?		

Frage	Beantworter	Ziel	Frage	Beantworter	Ziel
- Anzahl Rezepte pro Chemismus?	(EC, BC)	(I, II)	transport durch freien Fall) oder flache Bauweise?	(INST, BI)	(I, VIII)
- Verkoppelung der Apparateeinheiten: Isolierte Unit-Operations vorhanden?	(BC, VT)	(II, VI, VIII)	- Lage der Räumlichkeiten wie: Produktionstrakte? Transmitterräume? Schützenräume?	(BI, INST)	(VIII)
Verkoppelte Unit-Operations mit oder ohne Puffer vorhanden? Verkoppelung starr oder flexibel?			Leitstand, Messwarten? Kabelführungen (Schächte, Kanäle)?		
- Welche Verfahrensschritte sind nicht in sich sicher (intrinsic safety): Gefahr für Menschen (Explosion, Gift)? Gefahr für Apparatur (Verstopfung, Verfestigung, Korrosion)? Gefahr für Edukte und Produkte?	(EC, BC, VT)	(II, III, VI)	- Was ist für den Brandschutz des Automatiksystems vorgesehen?	(BI, MSR)	(III, VIII)
- Wochenendhalt bzw. Tageshalt vorgesehen?	(BC)	(I, II)	<b>5. Energie</b>		
- Anzahl Betriebsstunden pro Jahr?	(BC)	(I, II)	- Energiekosten?	(MSR, INST)	(II, VI)
- Anzahl Schichten?	(BC)	(I, II)	- Energiebedarf der Anlage?	(VT, INST)	
- Anzahl Produktwechsel pro Jahr?	(BC)	(I, II, VI)	- Ist eine Energie-minimalisierung möglich?	(VT, MSR)	
- Anzahl und Länge der Wartungsperioden?	(BC, VT, INST)	(VII)	<b>6. Rohrleitungen und Armaturen</b>		
- Sind Optimisierungen nötig?	(BC, EC)	(VI)	- Verkoppelung der Apparateeinheiten starr oder flexibel?	(INST)	(I, II)
- Wie weit ist das Verfahren entwickelt: Pilot-Plant-Versuche abgeschlossen? Besteht schon eine gleiche oder ähnliche verfahrenstechnische Anlage im Produktionsmassstab?	(EC)	(II, IV)	- Wo und wie sind Handeingriffe vor Ort möglich?	(INST, VT)	(I)
<b>3. Apparate- und maschinentechnische Ausrüstung</b>			<b>7. Instrumentierung</b>		
- Anzahl Apparate?	(VT)	(IV, V)	- Genauigkeitsanforderungen an die Messfühler?	(BC)	(III)
- Anzahl gleicher Apparate?	(VT)	(IV, V)	- Muss die Instrumentierung ex-sicher sein?	(BC)	(III)
- Apparatetypen schon eingesetzt?	(VT)	(II, IV)	- Tritt statische Elektrizität in der Apparatur auf?	(VT, BC)	(III)
- Apparatetypen mit den in Frage kommenden Medien schon eingesetzt?	(VT, BC)	(II, IV)	- Anforderungen an: Schaltwarten? Leitstände?	(BC)	(I, VIII)
- Existieren Mechanisierungs- und Förderprobleme?	(VT)	(I, II)	Lokale Bedienungselemente?		
- Mechanisierungsgrad der geplanten Anlage?	(VT)	(II, VII)	- Gibt es spezielle Messprobleme?	(BC)	(III, VI)
- Sind verfahrenstechnische Standby-Elemente vorhanden?	(VT)	(II, VII)	- Gibt es spezielle Regelprobleme?	(BC)	(VI)
- Wie gross sind MTBF und MTTR der Chemieapparatur: MTBF (Mean Time between Failure)? MTTR (Mean Time to Repair)?	(VT, BC)	(II, VII)	- Gibt es spezielle Steuerprobleme (Synchronisationen)?	(BC)	(VI)
<b>4. Gebäude und Bauwerk</b>			- Abschätzung der Anzahl Mess- und Stellorgane?	(VT, MSR)	(IV, V)
- Hohe Bauweise (Stoff-			- Gibt es Korrosionsprobleme für Messfühler und Stellglieder?	(BC, VT)	(III)
			- Welche Stoffdaten werden benötigt?	(VT, BC)	(VI)
			- Sind die physikalischen Eigenschaften von Edukten und Produkten bekannt?	(VT, BC, EC)	(VI)
			<b>8. Elektrotechnik</b>		
			- Abschätzung der Anzahl Motoren und deren Leistung?	(MSR)	(IV, V)
			- Notwendige autarke Verriegelungen?	(MSR, BC)	(III)

Frage	Beantworter	Ziel
- Drängen sich hierarchische Steuerungsebenen auf?	(MSR)	(II, III)
- Sind Notstromaggregate notwendig und wofür?	(MSR, BC)	(VII)
- Wie soll die Energie verteilt werden (Leistung ab Ort)?	(MSR, BI)	(VII, VIII)
<b>9. Bearbeitungsaufwand</b>		
- Wann ist der Inbetriebnahmezeitpunkt (Erlaubte Realisierungszeit)?	(BC)	(IV, V)
- Wie gross ist der MSR-Planungsaufwand aus der 1. Kostenschätzung?	(MSR)	(IV, V)
- Wie gross ist die interne Arbeitskapazität?	(VT, MSR, INST)	(IV, V)
- Welche Fremdfirmen kommen gegebenenfalls in Frage?	(MSR, VT, INST)	(IV, V)
- Haben die eigenen Verfahrenstechniker schon eine ähnliche Apparatur konzipiert?	(VT)	(IV, V)
- Haben die eigenen Automatiker schon eine ähnliche Apparatur instrumentiert?	(MSR)	(IV, V)
<b>10. Verschiedenes</b>		
- Gibt es werksinterne GMP-Richtlinien (GMP = Good manufacturing practice)?	(BC, EC)	(I)
- Soll die Anlage zentral vom Leitstand oder dezentral vor Ort gefahren werden?	(BC, MSR)	(I, VIII)
- Welche Informationshilfen benötigt der Anlagenfahrer?	(BC, MSR)	(I)
- Wieviel Kredit steht für die MSR-seitige Investition maximal zur Verfügung?	(BC)	(II, III, VI)
- Wie hoch dürfen die Personalkosten für die Produktion maximal sein?	(BC)	(I, II)

lich angeglichen und erst dann verwendet werden. Auf diese Weise wird es am ehesten möglich sein, ein vernünftiges Automatikkonzept zu entwerfen.

Liegt erst einmal ein Automatikkonzept vor, so soll durch die Beantwortung der Fragen einer 2. Checkliste das Konzept bis zu den funktionellen Spezifikationen des Automatiksystems verfeinert werden. Insbesondere soll daraus das Automatikgeräteschema einschliesslich Funktionsbeschreibungen festgelegt werden können. Das Automatiksystem in Abb.1 enthalte die Messfühler, Transmitter, Stellorgane, Regel- und Steuergeräte und Geräte zur Kommunikation Mensch/Maschine/Prozess.

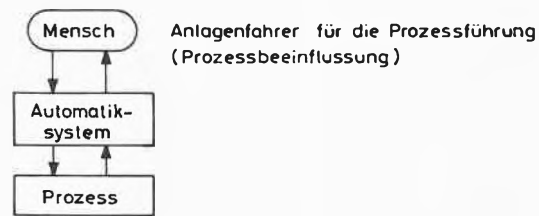


Abb. 1: Abgrenzung des Automatiksystems.

Dazu gehören auch sämtliche Signalkabel und Hilfsenergieleitungen. Die Aufteilung des Blockes Automatiksystem kann nach Abb. 2 geschehen, wobei die Abkürzungen folgende Bedeutung haben:

- PI Pulsrateingänge
- AI Analogeingänge
- DI Digitaleingänge
- AO Analogausgänge
- DO Digitalausgänge.



Abb. 2: Aufteilung des Blockes Automatiksystem.

Die in den 10 Kategorien klassierten Fragen hängen teilweise zusammen oder überschneiden sich sogar. Die Summe aller Antworten soll aber für den MSR-Ingenieur die Lage klären und ihm die Auslegung des Automatikkonzepts ermöglichen. Mit den Hinweisen auf das Ziel der Fragen soll den potentiellen Beantwortern angedeutet werden, dass die Fragenbeantwortungen im Hinblick auf die Auslegung des Automatikkonzepts wesentlich sind.

Die vorliegende Checkliste soll also einerseits bei verschiedenen Stellen (beispielsweise Betriebschemiker, Entwicklungschemiker, Verfahreningenieur usw.) das Verständnis für die Anliegen eines MSR-Ingenieurs vertiefen und andererseits auch als Arbeitsunterlage für ein aktuelles Projekt dienen. Diese Checkliste 1 soll allerdings nicht stur auf ein bestimmtes Projekt angewendet, sondern vorerst so projektspezifisch als mög-

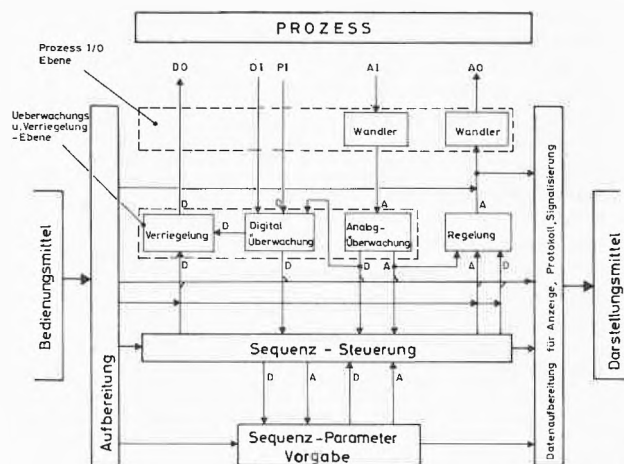


Abb. 3: Mögliche Feinaufteilung der Black Box in Abb. 2.

Eine Feinaufteilung der Black Box in Abb. 2 kann nach Abb. 3 geschehen, wobei A für Analog und D für Digital steht. Es gilt nun, alle in Abb. 3 dargestellten Funktionsblöcke zu definieren.

Je nach Aufgabenstellung können einzelne Blöcke wegfallen oder mehrere in einen grösseren Block integriert sein. Bei der Definition dieser Blöcke kann man ähnlich wie bei der Festlegung des Automatikkonzeptes nach einer Checkliste vorgehen.

### Checkliste 2 zur Definition des Automatiksystems

Da in dieser zweiten Checkliste die Fragen präziser als in der ersten gestellt werden können, erübrigt sich hier eine Rubrik für den Zweck der Frage. Es bleiben also lediglich die Fragestellung und die Rubrik mit dem potentiellen Beantworter. Auch in dieser Checkliste seien die Fragen wieder klassiert in:

- Nahtstellen des Automatiksystems:  
Prozess, Bedienung, Darstellung;
- Festlegung der Funktionsblöcke:  
Überwachungs- und Verriegelungsebene, Regelung, Sequenzsteuerung;
- Allgemeine Fragen:  
Notwendige Systemzuverlässigkeit, Verfahrensreife.

Tabelle 2: Checkliste 2 für die Definition des Automatiksystems

Frage	Beantworter
<b>1. Nahtstellen</b>	
<i>1.1. Definition der Prozess-I/O-Ebene</i>	
- Anzahl Messstellen? analog digital	
- Welche Genauigkeit wird bei Analogwertverarbeitung verlangt?	
- Bei Digitalverarbeitung: Abtastfrequenz gegliedert nach physikalischer Grösse?	
- Anzahl Stellglieder? analog digital	
- Bei Digitalverarbeitung: Bearbeitungsfrequenz	
- Anzahl zusätzlicher Messstellen als Rückmeldung von Stellgliedern? analog digital	
<i>1.2. Definition der Bedienung</i>	
- Welche Möglichkeiten für Handeingriffe müssen vorgesehen sein? Zugriff auf jedes Stellglied? Zugriff auf einzelne Apparate (z. B. «Kühlen Reaktor 1»)? Zugriff auf Betriebsarten	

Frage	Beantworter
von Apparategruppen (z. B. «Verdampferkette Anfahren»)? Zugriff zur Einleitung von ganzen Sequenzen? Vorgabe von Sollwerten für Regelungen? Vorgabe von Regelungsparametern? Vorgabe von Sequenzparametern? Durch wen (z. B. Anlagefahrer, MSR-Personal)? Hand/Automatik – Umschaltung bei Regelungen? Stossfreie Umschaltung? Vorgabe der Stellgrösse? Vermaschung von Regelkreisen unterbrechbar?	
- Fragen, die zu jeder obigen Teilfrage gestellt werden müssen: Was gilt für «Normalbetrieb»? Was gilt für andere Betriebsarten (z. B. «Not-Aus-Eingriff», Back-Up-Betrieb)? Ist dieser Eingriff jederzeit möglich? Sollen diese Eingriffe vom Automatiksystem überwacht und gegebenenfalls blockiert werden? Wie geschieht die Rückgabe an die Automatik? Mit welchen Mitteln und wo erfolgt der Eingriff (z. B. Wahlschalter, Ein/Aus-Schalter, Tasten, Konsolen in der Messwarte, vor Ort)? Art der Kommunikation zwischen Messwarte und Betrieb bei Eingriff vor Ort?	
<i>1.3. Definition der Darstellung</i>	
<i>1.3.1. Darstellung der Anlage</i>	
- Welches Hauptmittel gelangt zum Einsatz? Synoptisches Schaltbild Diaprojektion auf Mattscheibe CRT-Display TV-Display Plasma Display	
- Wie ist die Aufteilung zu wählen? Gesamtanlage Apparategruppen Einzelapparate	
<i>1.3.2. Darstellung des Anlagezustandes</i>	
- Was wird dargestellt? Normalzustand Alarmzustände	

Frage	Beantworter	Frage	Beantworter
<p>Sequenzfortschritt Parameter für Sequenzen und Regelung</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Was wird mit welchen Mitteln dargestellt? Signallampen, Horn Analogwerte mit Zeiger oder Ziffern Alphanumerische Displays</li> <li>- Wo wird dargestellt? Im synoptischen Schaltbild Auf separatem Panel Auch ausserhalb der Warte</li> <li>- Wie oft soll dargestellt werden? Up-dating wie oft? Jederzeit Bei Ereignis-Eintritt Auf Anforderung</li> <li>- Wie ist der Alarmablauf?</li> <li>- Gibt es verschiedene Alarmstufen?</li> </ul> <p>1.3.3. <i>Protokollierung des Prozessablaufes</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Was soll protokolliert werden? Gesamtzustand periodisch Alarmer Verlauf von Analogwerten Handeingriffe Parameter für Regelung und Sequenzen</li> <li>- Welche Protokollarten gibt es? Betriebsprotokoll Alarmprotokoll Alarmablaufprotokoll Spezielle Protokolle für Produktionsleitung, Analytik, Ingenieurdienste</li> <li>- Was geschieht bei Energieausfall?</li> <li>- Mit welchen Mitteln wird protokolliert? Analogregistrierung «Störschreiber» Blattschreiber Eigener Alarmblattschreiber Hardcopygerät zu CRT</li> <li>- Wie und von wem werden die Protokolle ausgewertet?</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Welche Analog- bzw. Digitaleingänge müssen in die obigen Kriterien eingereicht werden?</li> <li>- Welche Kombination von Prozessgrössen führt zu Ausnahmeständen?</li> <li>- Welche Eingriffe sind bei Ausnahmeständen nötig (z. B. Back-Up, Handsteuerung, Not-Aus)?</li> <li>- Welche Verriegelungen müssen Hardware-mässig realisiert werden?</li> <li>- Müssen bei Analogwerten gleitende Grenzwerte eingesetzt werden?</li> </ul> <p>2.2. <i>Definition der Regelung</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Welche Grössen sollen geregelt werden?</li> <li>- In welchen Grenzen sollen diese Grössen gehalten werden?</li> <li>- Welches sind die zugehörigen Stellglieder?</li> <li>- Wie schnell laufen die zu regelnden Vorgänge ab?</li> <li>- Gibt es bekannte «schwierige» Regelkreise?</li> <li>- Gibt es Anfahrprobleme?</li> <li>- Welche Regelalgorithmen müssen angewendet werden?</li> <li>- Welche Regelkreise sind vermascht?</li> <li>- Welche Regelkreise müssen entkoppelt werden?</li> <li>- Sind alle Regelungen zentral zusammengefasst?</li> </ul> <p>2.3. <i>Definition der Sequenzsteuerung</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- In welche Einheitsoperationen lässt sich der Prozess aufteilen?</li> <li>- Welche Sequenzen laufen gleichzeitig, welche nacheinander ab?</li> <li>- Wie komplex sind die zu steuernden Verfahrensschritte (z. B. Vergleich mit bestehenden Anlagen)?</li> <li>- Sind für verschiedene Produktionsprogramme gleiche Sequenzen für die gleiche Apparategruppe vorgesehen?</li> <li>- Spezielle Anfahr- und Abstellsequenzen (z. B. Wochenend-Halt, Wartungs-Halt)?</li> <li>- Notabstellsequenzen für Ausnahmesituationen?</li> <li>- Sind die Sequenzparameter fest oder variabel?</li> <li>- Werden verschiedene Rezepte verwendet?</li> </ul>	
<p>2. Funktionsblöcke</p> <p>2.1. <i>Definition der Überwachungs- und Verriegelungsebene</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Welches sind die Kriterien für Alarmer und automatische Eingriffe? Unfallgefahr Umweltschutz Energieverbrauch Qualitätseinbusse Kapazitätseinbusse</li> </ul>			

Frage	Beantworter	Frage	Beantworter
<b>3. Schlussfragen</b>		<b>3.2. Verfahrensreife</b>	
<b>3.1. Systemzuverlässigkeit</b>		– Wie weit sind die gesammelten Informationen gesichert?	
– Anforderungen an die Verfügbarkeit (in % der Arbeitstage/Jahr)?		– Sind laufende Verfahrensänderungen auch nach der Inbetriebnahme vorgesehen?	
– Mittel zur Vermeidung von Systemausfällen?		– Sind weitere Anlagegruppen vorgesehen?	
Redundanz		– Welche Reservekapazität soll das Automatiksystem haben?	
Automatische Wartungsbuchhaltung			
Automatische Trendprüfung			
– Mittel zur Überbrückung von kurzzeitigen Energieausfällen?			
Notstromgruppen?			
Notkühlanlage?			
Notpumpen?			
		<b>Literaturnachweis</b>	
		1 <i>Ullmann</i> : Ullmann's Enzyklopedie der technischen Chemie, Urban und Schwarzenberg, München/Berlin, 4. Auflage 1974.	
		2 <i>Fink P.A.</i> : Prozessautomatisierung und Management, «Schweizerische Bauzeitung», Heft 40, Oktober 1972.	

### Die Beeinträchtigung natürlicher Gewässer durch die Zivilisation – Ökologische Gesichtspunkte

Die Oberflächengewässer Nordwesteuropas gehören zu den am stärksten belasteten Gewässern der Welt. An dieser Belastung sind seit wenigen Jahrzehnten neben den häuslichen Abwässern nun auch Industrie und Landwirtschaft massgeblich beteiligt. Das Einzugsgebiet des Rheins zum Beispiel, des wichtigsten Stroms Europas, weist im Vergleich mit anderen grossen Flussläufen der Welt (Rhone, Donau, Ohio, Mississippi) nicht nur die grösste Bevölkerungsdichte (140 Einwohner pro Quadratkilometer) auf, sondern auch die grösste Anzahl Einwohner relativ zu seiner Wasserführung (15000 Einwohner pro Kubikmeter pro Sekunde). Die Vorrangstellung in bezug auf die Belastung wird besonders deutlich, wenn wir für verschiedene Flüsse das Brutto-sozialprodukt im Einzugsgebiet (die wirtschaftliche Produktion, d. h. die Werte der Waren und Dienstleistungen für privaten und öffentlichen Konsum) zur Wasserführung in Beziehung setzen: Rhein DM 9,- pro m<sup>3</sup>, Donau DM 2,70 pro m<sup>3</sup>, Mississippi DM 1,70 pro m<sup>3</sup>, Weltdurchschnitt DM 0,35 pro m<sup>3</sup>. Besonders schwerwiegend ist die Tatsache, dass mehr als ein Fünftel der Chemieproduktion der westlichen Welt im Einzugsgebiet des Rheins liegt. Dieser ist aber mit nur 0,2% an der Wasserführung sämtlicher Flüsse beteiligt. Dementsprechend ist seine Belastung durch industrielle Nebenprodukte besonders gross. Viele dieser Chemikalien gelangen auf indirektem Weg (via Haushaltungen, durch landwirtschaftliche Drainage, durch die Atmosphäre) in die Gewässer. Die einmalige Konzentration industrieller Produktion im Einzugsgebiet des Rheins hatte zur Folge, dass trotz gewaltigen Anstrengungen (Kläranlagebau durch Industrie und Städte) die Qualität des Rheinwassers sich weiterhin verschlechterte (allerdings konnte 1975, vermutlich als Folge der wirtschaftlichen Rezession, eine leichte Verbesserung der Wasserqualität festgestellt werden). Da Selbstreinigungs- und biologische Abwasserreinigungsvorgänge für viele dieser industriellen Nebenprodukte wenig effektiv sind, sammeln sich in unseren Gewässern zunehmend refraktäre (biologisch schwer abbaubare) Chemikalien an; sie können das aquatische Ökosystem gewaltig schädigen. Weitere Schädigungen kann die Wärmebelastung auslösen. Das Einzugsgebiet des Rheins entwickelt sich immer mehr zu einem der grössten Ballungszentren von thermischen und Kernkraftwerken. 1990 ist allein zwischen Basel und Mainz mit einer Abwärme von 40000 Megawatt [thermisch] zu rechnen. Gewässerbeeinträchtigung erfolgt allerdings nicht nur durch direkte Immissionen. Der Mensch greift in zunehmendem Masse in Kreisläufe ein, die Land, Wasser und Atmosphäre koppeln,

und leitet Prozesse ein, die bereits von ähnlichem, wenn nicht zum Teil von grösserem Ausmass sind als Naturprozesse. Die Kreisläufe des Wassers dürfen somit nicht gesondert betrachtet werden; auch diejenigen Kreisläufe müssen geschützt werden, die indirekt zu einer Gewässerbeeinträchtigung führen. Eine vorwiegend auf dem Prinzip der Abfallbeseitigung und Abwasserreinigung beruhende Konzeption des Gewässerschutzes ist zu einseitig.

Ein grosser Teil der Energie, die unsere industrialisierte Gesellschaft zu eigenem Vorteil umsetzt (Wärmeproduktion, Materieflüsse, intensive landwirtschaftliche Nutzung und siedlungsbauliche Eingriffe jeglicher Art), greift in die natürlichen Entwicklungsabläufe der Natur ein, stört z. B. die Organisation des Nahrungsnetzes und beeinträchtigt biologische Wechselwirkungen und Regelmechanismen. Der Mensch, als Landlebewesen, greift zwar primär in die Ordnung der terrestrischen Umwelt ein; wegen der Interdependenz der Land- und Wasser-Ökosysteme und wegen der besonderen Empfindlichkeit des letzteren beeinträchtigt er aber auch indirekt die Lebenserhaltungsfunktionen der Gewässer.

So wie man eine Brücke nicht bis zum Letzten belastet, wenn man nicht weiss, wieviel sie zu tragen vermag, so müssen, wegen der weitgehenden Unkenntnis der Toleranzgrenzen der wesentlichen Ökosysteme, die ökologischen Risiken äusserst vorsichtig eingeschätzt werden.

Die Technik (Manipulation der Umwelt) bietet auch in Zukunft die Grundlage für die Aufrechterhaltung einer wünschbaren Lebensqualität. Nur aufgrund der technologischen Entwicklung und der damit verbundenen Umweltmanipulation können wir unsere Zivilisation und Kultur erhalten und weiter entwickeln, die immer noch exponentiell zunehmende Weltbevölkerung ernähren und andere Bedürfnisse decken. Wir dürfen aber nicht Sklaven unserer technischen Entwicklung werden; die politische Gesellschaft muss mit Hilfe von systemischen Evaluationsverfahren und unter Berücksichtigung der komplexen Wechselwirkungen entscheiden, welche Entwicklungen wünschbar sind, welche vermieden werden müssen. Eine solche selektive technische Entwicklung muss die ökologischen Randbedingungen – die Aufrechterhaltung der Land- und Wasser-Ökosysteme, vor allem auch der Ozeane, als diversifizierte Lebenserhaltungssysteme und als Quelle und Reservoir für evolutionäre Diversität – akzeptieren lernen.

Die heute im Einsatz stehenden Schutzmassnahmen (Abwasser-, Luftreinigung und Abfallbeseitigung) – obschon unerlässlich – bleiben technologisches Stückwerk. Die Ansicht, nur eine ständig wachsende Wirtschaft und der daraus resultierende zusätzliche

Profit machten Umweltschutzmassnahmen möglich, kann keine Basis für eine langfristige Strategie bilden. Um Gewässerschutz wirkungsvoll betreiben zu können, muss regulierend in die Zivilisationsmaschine eingegriffen werden. Wahrscheinlich müssen wir auch den Mut haben, auf lange Sicht hin soziale und ökonomische Veränderungen herbeizuführen. Diese Forderung darf nicht leichtfertig geäussert werden. Gerade die Wirtschaftsrezession der jüngsten Tage hat gezeigt, welche hohe Anforderungen die Manipulation der komplexen und äusserst empfindlichen ökonomischen Sphäre an den Menschen stellt und in vermehrtem Masse stellen wird.

Kurzfassung des Referats von Prof. Dr. W. Stumm, Direktor der EAWAG, Zürich, an der 109. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Stuttgart, 20.9.76.

### Das Institut für Toxikologie erstmals der Öffentlichkeit präsentiert

Aktive Umweltforschung trotz Mittelknappheit verwirklicht Ende 1976 besichtigten auf Einladung des ETH-Pressedienstes zum erstenmal die Vertreter von Presse, Radio und Fernsehen das letzte Jahr gegründete Institut für Toxikologie in Schwerzenbach. Das von ETH und Universität Zürich getragene Institut befasst sich in der Forschung mit den Problemen, die mit der Gefährdung der Gesundheit von Mensch und Tier durch chemische Substanzen in der Umwelt entstehen. Die rund 45 Mitarbeiter untersuchen die schädlichen Wirkungen von Giftstoffen, erforschen deren Stoffwechsel und arbeiten am chemischen Nachweis von Fremdstoffen. Ein wichtiges Tätigkeitsgebiet ist, Fachwelt und Öffentlichkeit über toxikologische Fragen zu informieren. An den Zürcher Hochschulen und in Fortbildungskursen unterrichten die beiden Leiter und Mitarbeiter des Instituts. Weitere wichtige Pflichten sind auch Dienstleistungen wie die Beratung und Untersuchungen im Auftrag von Behörden und Industrie, weiter die Führung einer umfassenden toxikologischen Dokumentationsstelle.

Von der Entstehung her ist das neue Institut ein bemerkenswertes Beispiel dafür, wie in einer Zeit von Finanzbeschränkungen und Personalstopp ein dringendes öffentliches Anliegen von den Hochschulen durch Rationalisierung und gute Zusammenarbeit bestmöglich gelöst werden konnte. Wie der Präsident der ETH Zürich, Professor Heinrich Ursprung, ausführte, hat der Bund das Forschungsgebäude in Schwerzenbach gekauft, der Kanton jedoch mit einem Team von 14 Mitarbeitern eine noch wichtigere Starthilfe geleistet. Obwohl der Bund im Gefolge der Motion von Nationalrat Julius Binder die ETH beauftragte, das Institut zu errichten, erhielt die ETH dafür keine einzige zusätzliche Personalstelle. Auch die Betriebsmittel mussten von anderen Instituten abgezogen werden. Da derartige Kraftakte ohne Schaden nicht wiederholbar sind, appellierte Präsident Ursprung an die Parlamentarier, der Schule künftig neue Aufgaben «erst dann zu übertragen, wenn die hierfür nötigen zusätzlichen Mittel bereitgestellt werden können».

Bei der Besichtigung zeigte sich das weite Spektrum der toxikologischen Probleme, die nur durch Zusammenarbeit von Spezialisten verschiedenster Disziplinen zu lösen sind. Die *chemische Abteilung* unter Dr. med. et phil. II Christian Schlatter, ordentlicher Professor für Toxikologie an der ETH Zürich, arbeitet u. a. auf folgenden Gebieten:

- Chemische Spurenanalytik zur quantitativen Bestimmung von gefährlichen Fremdstoffen wie Blei und Quecksilber in Luft, Staub und Wasser oder Pestiziden in der Umwelt, in Industrie- und Gewerbebetrieben sowie als Rückstände auf Lebensmitteln.
- Nachweis besonderer Stoffe wie Antibiotika im Fleisch, Wirkstoffen in Kosmetika oder Abklärung des Verhaltens solcher Stoffe im Körper des Menschen.

- Chemische Karzinogenese: Hier wird vor allem versucht, die Gefährlichkeit von chemischen Stoffen, die in Tierversuchen als krebserzeugend erkannt wurden, durch neue Methoden besser abzuklären. Das Ziel ist, differenziertere Schutzmassnahmen für den Menschen zu ermöglichen.
- Natürliche giftige Lebensmittel-Inhaltsstoffe: Hier gelang kürzlich die Bestimmung des Muschelgiftes Saxitoxin, das auch in der Schweiz zu Vergiftungen geführt hat. Andere Untersuchungen betreffen Giftstoffe in Schimmelpilzen, die auch krebserzeugend sein können.
- Toxikologie anorganischer Substanzen wie Blei, Cadmium, Zink usw., die nicht abgebaut werden können und sich deshalb in der Nachbarschaft industrieller Tätigkeit anreichern.
- Die industrielle Toxikologie: Die Verbesserung des Schutzes am Arbeitsplatz ist ein sehr wichtiges Gebiet, das noch im Aufbau steht. Es geht dabei vor allem um Untersuchungen über die Gefahren des dauernden Einatmens von Schadstoffen (enge Zusammenarbeit mit SUVA, BIGA und kantonalen Arbeitsinspektoraten).

Die *biologische Abteilung* wird von Dr. med. Gerhard Zbinden geleitet, ordentlicher Professor für Toxikologie an der Universität Zürich. Sie befasst sich hauptsächlich mit der Verbesserung und Vereinfachung toxikologischer Prüfverfahren, die bisher trotz hohen Aufwands in langen Tierversuchen oft die schädlichen Wirkungen unvollständig erfasste oder für den Menschen nur bedingt anwendbare Resultate ergaben. Erst bei genauer Kenntnis der von schädlichen Stoffen ausgelösten biologischen Mechanismen können die Bedeutung von toxischen Wirkungen abgeschätzt und Schutzmassnahmen vorgeschlagen werden. Zur Lösung dieser Forschungsaufgaben werden eine Reihe von Versuchsmodellen entwickelt, wobei die schädlichen Wirkungen chemischer Stoffe auf Funktion, Biochemie und Struktur der Organe wenn immer möglich quantitativ gemessen werden.

Zu den wichtigsten Projekten gehören:

- Die neue Antibiotikagruppe der Anthracycline, die vielversprechende krebstherapeutische, leider aber auch herzscheidende Wirkungen zeigen, wird untersucht. Ein Modell zur raschen Messung der kardiotoxischen Wirkungen wurde entwickelt, mit dem auch Gegenmittel geprüft und vermutete herzscheidende Wirkungen gewisser Psychopharmaka abgeklärt werden können (Zusammenarbeit mit dem amerikanischen National Cancer Institute, University of Texas und zahlreichen ausländischen Laboratorien).
- Zur Abklärung nervenschädigender Wirkungen chemischer Stoffe werden empfindliche Messmethoden entwickelt. Neueste Abteilung ist die Verhaltenstoxikologie, die versuchen wird, den Nachweis solcher Störungen mit computergesteuerten Verhaltensexperimenten zu erbringen (Zusammenarbeit mit Department of Psychology, Indiana University).
- Die Bedeutung der Ernährung für die toxische Wirkung chemischer Stoffe wird mit neuen Experimenten untersucht. Diese zeigen zum Beispiel, dass bei fettreicher Diät, aber auch bei Unterernährung infolge von Leberschädigungen die Gefahr von Schädigungen durch Fremdstoffe oder Medikamente erhöht wird.
- Die schädigende Wirkung chemischer Stoffe auf die Erbmasse wird untersucht. Durch Einsatz radioaktiv markierter Substanzen kann der Übertritt geringster Mengen aus dem Blut in die Keimzellen gemessen werden. Solche Arbeiten sind von grösster Bedeutung, da Schädigungen an Keimzellen zu Änderungen der Erbmasse führen können.
- Die toxische Wirkung von natürlichen Zuckern und Verdickungsmitteln werden auf Anregung der Weltgesundheitsorganisation auf ihre Wirkungen in Leber und Herz überprüft.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1977

Der Preis im Betrag von Fr. 5000.– wird im Frühjahr 1978 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 1977 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 1977

Le prix, doté d'un montant de Sfr. 5000.– sera décerné au printemps 1978 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 1977 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*

### Neuordnung der Arbeitslosenversicherung

Wie Ihnen bekannt sein wird, ist am 1.4.77 eine eidgenössische Neuordnung der Arbeitslosenversicherung in Kraft getreten, nämlich:

1. der Bundesbeschluss über die Einführung der obligatorischen Arbeitslosenversicherung (Übergangsordnung) vom 8.10.76;
2. die Verordnung über die Arbeitslosenversicherung vom 14.3.77;
3. die Verordnung über die Erhöhung der Höchstzahl der Tagelöhner in der Arbeitslosenversicherung vom 14.3.77.

Von diesen Erlassen können Separatdrucke bei der Eidgenössischen Drucksachen- und Materialzentrale, Fellerstrasse 21, 3000 Bern-Bümpliz, bezogen werden zum Preise von Fr. 1.20 für Ziff. 1 und von Fr. 2.85 für Ziff. 2 und 3, entweder durch Beilage von Briefmarken zur Bestellung oder durch Überweisung auf PC-Konto 30-520 der Eidgenössischen Drucksachen- und Materialzentrale, 3000 Bern.

## Neues Mitglied

*Schwizgebel Niklaus*, dipl. Chemiker HTL, Chalet Halten, 3770 Zweisimmen

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

## Chronik

### Ernennungen – Beförderungen

*Universität Zürich*. Prof. Dr. *Peter Hughes*, Toronto, wurde als Extraordinarius für Molekularbiologie chemisch-genetischer Richtung ans Institut für Molekularbiologie I ernannt.

### Ehrungen

*Otto-Nägeli-Preis*. Der Otto-Nägeli-Preis 1977 ist Professor Dr. med. *Hugo Studer*, dem Direktor der Medizinischen Klinik des Inselspitals in Bern, verliehen worden. Professor Studer ist es mit seiner Forschungsgruppe gelungen, klinisch bedeutsame neue Erkenntnisse in bezug auf Diagnose und Therapie der Unterfunktion der Schilddrüse zu gewinnen. Er hat in entscheidender Weise zur Klärung des Mechanismus und der Biochemie der Iodaufnahme in die Schilddrüsenproteine beigetragen.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft*. 26. Mai 1977: Dr. *H. Heller* (Ciba-Geigy AG, Basel), Der Chemiker in der Industrie (um 16.45 Uhr im Institut für organische Chemie der Universität).

*Chemische Gesellschaft Zürich*. 25. Mai 1977: Professor Dr. *G. Quinkert* (Institut für organische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M.), Organische Synthesen mit Licht. – 1. Juni 1977: Professor Dr. *H. Suhr* (Chemisches Institut der Universität Tübingen), Synthesen anorganischer und organischer Verbindungen mit Hilfe von Plasmaverfahren. – 8. Juni 1977: Professor Dr. *M. Eigen* (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen), Über den Ursprung biologischer Information (jeweils am Mittwoch, 17.15 Uhr im grossen Hörsaal 223 der Chemischen Institute der Universität, Rämistrasse 76).

*Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne*. 1. Juni 1977: Professor Dr. *J. Frei* (Laboratoire central de Chimie clinique Lausanne), un exemple de la recherche en chimie clinique. – 15. Juni 1977: Professor Dr. *W. Purcell* (University of Tennessee, Center for the Health Sciences), The application of physical chemistry in drug design (jeweils Mittwoch, 17.30 Uhr in der Ecole de Chimie, Université, Lausanne, Place du Château).

## Buchbesprechungen

### Extraction Chromatography

Journal of Chromatography Library. Vol. 2. Herausgegeben von T. Braun und G. Ghersi. XVII + 566 Seiten. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1975. Gebunden US\$ 54.25.

Die Extraktionschromatographie ist ein neues Anwendungsgebiet der Verteilungschromatographie mit Phasenumkehr. Eine wässrige mobile Phase steht im Kontakt mit einer organischen stationären Phase mit komplexbildenden Eigenschaften, welche auf einem geeigneten Trägermaterial aufgezogen ist. Während bei der normalen Verteilungschromatographie keine oder nur geringe chemische Veränderungen der Probenkomponenten auftreten, werden bei der Extraktionschromatographie bei deren Transfer aus der mobilen, wo sie als Ionen vorliegen, in die stationäre Phase verschiedenste chemische Reaktionen, wie Chelatbildung, Kationenaustausch, Ionenassoziation, Solvation und synergistische Effekte ausgenützt, um die gewünschte Selektivität der Trennung zu erhalten. Als stationäre Phasen werden z.B. Alkylphosphorsäuren, substituierte Phenole, Sulfonsäuren, neutrale Organophosphorverbindungen, Amine, quaternäre Ammoniumverbindungen usw. eingesetzt. Als Trägermaterialien werden Silicagel, Gläser, Aluminiumoxid, Cellulose, Teflon, Polyäthylen usw. verwendet. Die Extraktionschromatographie eignet sich vor allem zur Trennung von Elementen, wie Lanthaniden, Aktiniden und Spaltprodukten, für radiotoxikologische Trennungen und zur Vorkonzentrierung von Spurenelementen vor deren eigentlichen Bestimmung. Die Methode wurde vor 16 Jahren entwickelt, und heute existieren ca. 600 Publikationen über dieses Gebiet. Das Buch macht sich zur Aufgabe, das weit verstreute Wissen erstmals in bezug auf Grundlagen, Methodik und Anwendungsgebiete zu ordnen. Ein sehr ausführliches Tabellenwerk über Bibliographie, durchgeführte Trennungen, verwendete stationäre Phasen und Trägermaterialien ergänzt das Werk, welches sich nicht nur als Monographie für Spezialisten dieses Gebiets, sondern auch als kompetente Einführung für einen weiten Interessentenkreis vorzüglich eignet, da die Möglichkeiten der Methode sicher noch keineswegs voll ausgeschöpft sind.

H. Arm

### Structure and Bonding

Herausgegeben von J.D. Dunitz, P. Hemmerich, R.H. Holm, J.A. Ibers, C.K. Jorgensen, J.B. Neilands, D. Reinen, R.J.P. Williams. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Band 26: Spectra and Chemical Interactions. IV + 144 pages. Leinen DM 58,-.

Der vorliegende Band 26 der Serie Structure and Bonding enthält drei Beiträge über spektrale Eigenschaften von Metallverbindungen. P.S. Braterman behandelt die Interpretation von Carbonyl-Streckschwingungen in Metallcarbonylverbindungen, wobei vor allem auf die der spektralen Analyse zugrunde liegenden Modellvorstellungen eingegangen wird. G. Blasse untersucht in seinem Aufsatz den Einfluss von Charge-Transfer- und Rydberg-Zuständen auf die Lumineszenzeigenschaften von Lanthaniden und Aktiniden. Ein Beitrag von A. Müller, E.J. Baran und R.O. Carter behandelt die Vibrationspektren von Chalkogenmetallaten in Festkörpern. Nach einer allgemeinen Einführung in dieses Spezialgebiet werden in 36 Tabellen die mit verschiedenen Methoden ermittelten Vibrationspektren von Übergangsmetallverbindungen übersichtlich zusammengestellt.

K. Wüthrich

### Angewandte Elektrochemie

Von A. Schmidt. XV + 332 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1976. Gebunden DM 98,-.

Bei diesem Werk handelt es sich um die erste umfassende Übersicht der heute gebräuchlichen elektrochemischen Produktionsverfahren in deutscher Sprache. Ein erster Teil behandelt die Grundbegriffe der Elektrochemie in leicht verständlicher Form. In einem weiteren Teil werden in systematischer Weise die allgemeinen verfahrenstechnischen Grundlagen elektrochemischer Prozesse und Reaktoren besprochen, wobei vor allem auch die neueren Entwicklungen und Erkenntnisse auf dem relativ jungen Gebiet der elektrochemischen Verfahrenstechnik mit einbezogen werden. Der Hauptteil des Buches ist den industriellen anorganischen, organischen und metallurgischen Produktionsverfahren gewidmet. Es werden nicht nur bestehende Prozesse, sondern auch neuere Entwicklungen und mögliche zukünftige Technologien besprochen. Wirtschaftlichen Aspekten und Fragen des Umweltschutzes wird dabei ebenfalls Beachtung geschenkt. Mit seiner ausgewogenen Kombination von Theorie, Verfahrenstechnik und Technologie ist dieses von einem kompetenten Autor verfasste Buch ein ausgezeichnetes «Standardwerk» für den Chemiker, Ingenieur oder Studenten, der sich für die industrielle Elektrochemie interessiert.

O. Dossenbach

### NMR – Basic Principles and Progress/ Grundlagen und Fortschritte

Von P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld. Vol. 11: High Resolution NMR Spectroscopy in Solids. XI + 246 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 68,-.

In den letzten Jahren hat die Anwendung von NMR-Methoden für strukturelle Untersuchungen an Festkörpern grosse Fortschritte gemacht. In der Einführung zu seiner Monographie gibt M. Mehring einen kurzen Überblick über die historische Entwicklung dieses Forschungsgebietes. Der Leser wird dabei auch schon etwas mit der im Zusammenhang mit diesen Arbeiten eingeführten Terminologie vertraut; er lernt z. B., dass "Proton enhanced induction spectroscopy" in den USA als PENIS-Technik patentiert wurde. Für den Hauptteil des Buches setzt Mehring voraus, dass der Leser vertraut ist mit der Theorie der magnetischen Resonanzspektroskopie, wie sie z. B. in den Lehrbüchern von Abragam und Goldman präsentiert wird. Die Monographie dürfte so vor allem für Physiker und Physikochemiker von grossem Nutzen sein. Da die mathematischen Beschreibungen der Festkörper-NMR-Methoden jedoch durch viele Anwendungsbeispiele erläutert werden, die auch durch Reproduktion von Spektren illustriert sind, dürfte die Arbeit auch für einen weiteren Leserkreis von Interesse sein. In diesem Zusammenhang ist besonders die tabellarische Zusammenstellung von chemischen Verschiebungstensoren für  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  und verschiedene weitere Kerne erwähnenswert. Zusammenfassend ist der vorliegende Band als ein sorgfältig illustrierter Überblick über die neueren Entwicklungen in einem Bereich der NMR-Spektroskopie, der für Physiker und Physikochemiker in den letzten Jahren besonders attraktiv war und auch vielversprechende Perspektiven für zukünftige Anwendungen in biologischen Studien aufweist, wärmstens zu empfehlen.

K. Wüthrich

### Theory and Applications of Molecular Diamagnetism

Edited by L.N. Mulay and E.A. Boudreaux. XIII + 321 pages. John Wiley & Sons Ltd., Chichester 1976. Bound £ 22.50.

Der Diamagnetismus ist numerisch stets unbedeutend im Vergleich zur paramagnetischen Suszeptibilität von Stoffen mit ungepaarten Elektronen. Dies mag ein Grund sein, warum die diamagnetische Suszeptibilität erst vor kurzem die ihr zukommende Bedeutung für strukturelle Information gewonnen hat. Das vorliegende Büchlein füllt daher eine Lücke im methodischen Rüstzeug des Chemikers. Es ist der Zwillingband eines von den gleichen Autoren herausgegebenen Buches: "The Theory and Applications of Molecular Paramagnetism". – Das erste Kapitel

bietet eine kurze und leichtverständliche Übersicht über die verschiedenen Typen von magnetischem Verhalten der Materie. Das von *N.F. Cressy* und *H.F. Hamerka* geschriebene 2. Kapitel beschreibt die theoretischen Grundlagen und die Prinzipien der quantenmechanischen Berechnung des Diamagnetismus, welche heute für kleinere Moleküle erstaunlich genau ist. Das allein 270 starke Kapitel 3 (*W. Haberditzel*) enthält die für den Empiriker wichtigen Informationen. Ausführlich werden anhand organischer Verbindungen verschiedene Inkrementmethoden diskutiert, aber auch anorganische Salze, Oxide und Oxoanionen, ferner Metallalkylverbindungen, Polymere und einige spezielle Probleme wie Ringkonformation und Charge-Transfer-Komplexbildung kommen zur Sprache. Kapitel 4 referiert über neuere Entwicklungen wie etwa auf dem Gebiete der Metallorganischen Chemie. Flüssige Kristalle und organische Halbleiter sind einige weitere Stichworte. – Die Autoren haben konsequent das System der elektromagnetischen cgs-Einheiten verwendet. Der Zusammenhang zu dem sich nur zögernd durchsetzenden «Système International d'Unités» wird in einem 5. sehr nützlichen Kapitel hergestellt. Dieser eigentlich als Anhang zu bezeichnende Schlussteil enthält ausserdem eine Zusammenfassung der wichtigsten Definitionen und Formeln. Obwohl Anwendungsbereich und Informationsgehalt der Methode limitiert sind, kann die erfreuliche Neuerscheinung jedem an Strukturproblemen interessierten Forscher empfohlen werden.

S. Fallab

### Allgemeine Chemie. Energetik, Dynamik und Struktur chemischer Systeme

Von *J. A. Campbell*. XXIV + 1223 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1975. Preis: Leinen DM 78,-.

Das Buch, erstmals in englischer Sprache unter dem Titel "Chemical Systems: Energetics, Dynamics, Structure" erschienen, liegt nun in einer deutschen Übersetzung von *W. Bube*, *K. Godzik*, *U. Hofacker*, *D. Menzel*, *P. Otto* und *F. Rebrost* vor. Es ist didaktisch sehr geschickt aufgebaut, indem der Student, während er sich die Grundlagen der allgemeinen Chemie aneignet, gleichzeitig in die wissenschaftliche Denk- und Arbeitsweise eingeführt wird: Beobachtungen werden mit Hilfe bekannter Theorien und des gesunden Menschenverstandes interpretiert und soviel zusätzliche Theorie entwickelt, dass auch das anfangs Unerklärliche eingeordnet werden kann. Die erweiterte Theorie wird dann auf beobachtete Eigenschaften anderer Systeme angewandt und wenn nötig angepasst. Dieses Iterationsverfahren wird konsequent durch das ganze Werk hindurch verfolgt. Diese Art der Darstellung hat neben offensichtlichen Vorteilen den Nachteil, dass das Buch als Nachschlagewerk etwas unübersichtlich wird, um so mehr, als das Inhaltsverzeichnis im Vergleich zur riesigen gebotenen Stoffmenge äusserst dürftig ist. – Der Stoff ist in 40 Kapitel unterteilt, die in 7 Abschnitte zusammengefasst werden: Energie, Atome und Moleküle (Modelle zur Beschreibung des Molekülverhaltens), Chemische Bindungen, Das dynamische Gleichgewicht, Reaktionsgeschwindigkeit und Mechanismus, Thermodynamik, Struktur und Veränderung (wie beeinflusst die Struktur die Eigenschaften?) und Reaktionen in der Chemie (wie werden chemische Reaktionen verwendet?). Das Buch ist sehr sorgfältig redigiert, und Fehler sind selten. So z. B. in der Tabelle auf Seite 125, wo die Elektronen des 6d-Niveaus im 6p-Niveau aufgeführt sind. – Neben den elementaren Grundlagen enthält das Buch auch einige recht anspruchsvolle Teile, und seine Verwendung in einem einjährigen Kurs über allgemeine Chemie bedingt eine sorgfältige Stoffauswahl.

H. Arm

### Rechnen in der Chemie

Grundoperationen – Stöchiometrie. Von *W. Wittenberger*. 9., neubearbeitete Auflage. XI + 320 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1976. Gebunden öS 338,-.

Das nun in der neunten Auflage vorliegende Buch richtet sich eindeutig an den auszubildenden Laboranten oder an den Fachschüler. Die hohe Auflagenzahl spricht für eine weite Verbreitung früherer Ausgaben. Die neue Überarbeitung betrifft vor allem die Einführung des SI-Einheitensystems, was sehr begrüsst und hervorgehoben sei. Auch bei der Durchsicht des Inhaltsverzeichnisses kann man sich mit der Auswahl und dem Umfang der behandelten Stoffgebiete weitgehend einverstanden erklären. Wir finden die Hauptüberschriften: Allgemeines Rechnen, Dichte, Chemische Grundrechnungen, Mischphasen, Gravimetrie, Volumetrie, Indirekte Analyse, Physikalische Rechnungen, Gasvolumina, Physikalisch-chemische Rechnungen, Lösungen zu den Aufgaben, Tabellen und Tafeln. Immerhin seien dazu einige Vorbehalte angebracht. Die eingehend besprochenen Hilfsmittel für manuelles Rechnen (Rechenschieber, Logarithmentafel) verlieren, wegen der Einführung der elektronischen Taschenrechner, rasch an Bedeutung. Dies hätte in einer Neuauflage berücksichtigt werden müssen. Analoges gilt für Abschnitte wie «Fadenkorrektur von Flüssigkeitsthermometern» und «Indirekte Analyse», denen dank neuerer Messtechniken nicht mehr die frühere Bedeutung zukommt. Andererseits vermisst man Aufgaben zu so allgemein eingeführten Verfahren wie der Fotometrie und vor allem die einfachsten Grundlagen zur Auswertung und Darstellung von Messresultaten (Statistik).

Alles in allem hat der «Wittenberger» trotzdem immer noch die Qualitäten eines bewährten Lehrmittels. Was der Rezensent jedoch schon eher als ungeschickt empfindet, ist, dass das ihm zugestellte Exemplar mehrere unbedruckte Seiten aufweist. Hoffen wir, dies gelte nur für einen geringen Teil der neuen Auflage.

H. P. Stauffer

### Neue Zeitschriften

«Journal of Chemical Research»

Diese neuartige Monatszeitschrift wird seit Januar 1977 gemeinsam von der «Gesellschaft Deutscher Chemiker», der «Société Chimique de France» und von «The Chemical Society» (London) herausgegeben. Das Besondere der Zeitschrift liegt im informationstechnischen Konzept. Eine zur Publikation angenommene Arbeit erscheint gleichzeitig in zwei Heften. Im einen, dem rot gebundenen Synopsis-Journal, findet sich die Arbeit in komprimierter Form, eben als Synopse, auf eine, allerhöchstens auf zwei Druckseiten beschränkt. Der Leser, der sich für eine Arbeit näher interessiert, findet den ungekürzten Text im grün gebundenen Miniprint-Heft. Hier sind auf einer Heftseite (A4) neun Seiten Originaltext abgebildet. Das Lesen der Miniprints erfordert deshalb für die meisten Augen eine optische Vergrößerung. Als weitere Ergänzung hält der Verlag (The Chemical Society, Burlington House, London, W1V 0BN) Mikrofiches (Negative) von den ungekürzten Arbeiten zur Verfügung. Man kann diese Fiches als solche beziehen oder aber sich A4-Vergrößerungen der gewünschten Seiten kommen lassen. Der Abonnentenpreis des Synopsis-Journals allein ist für persönliche Mitglieder der herausgebenden Gesellschaften niedrig gehalten (DM 52,50 pro Jahr). Nichtmitglieder, Bibliotheken und Institutionen können das Synopsis-Journal nur zusammen mit der Mikrofiche- und der Miniprint-Ausgabe abonnieren (DM 360,- pro Jahr). Die Synopsis-Ausgabe soll in erster Linie dem selber Literatur lesenden Chemiker in seiner Zeitnot helfen: Die Synopsen füllen die Lücke zwischen den oft zu knappen Abstracts und den ungekürzten Aufsätzen. Ein obligates Referee-System soll für eine hohe wissenschaftliche Qualität der angenommenen Arbeit bürgen. Alle Sparten der Chemie sind zugelassen. Für die Synopsen ist nur Englisch erwünscht. Als Managing Editor zeichnet I. A. Williams. Subscription Details durch: Publications Sales Officer, The Chemical Society, Blackhorse Road, Letchworth, Herts. SG6 1HN, United Kingdom.

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Noch mehr Wägefunktionen auf kleinem Raum

Im kleinen, robusten Gehäuse, das Mettler seit Frühjahr 1976 verwendet, bringt die Firma nun zwei weitere elektronische Präzisionswaagen heraus: die PL 1200 für Wägungen bis 1200 g und mit einer Resultat-anzeige auf 0,01 g genau sowie die PL 200, welche bis 220 g auf 0,001 g anzeigt. Eine automatische Stillstandskontrolle überwacht den Nullpunkt und signalisiert andererseits dem Benutzer, wann er ein sicheres Resultat ablesen kann. Übrigens erfolgt die Anzeige wiederum in 13 mm hohen 7-Segment-Zahlen, und wiederum misst jede Waage eine Stelle mehr als sie anzeigt: bis 4 rundet sie automatisch die letzte, sichtbare Dezimale ab und von 5 an auf.



In vier Stufen ist von aussen der Messzyklus einstellbar, so dass sich die Waage problemlos heiklen Wägegütern (z. B. sich bewegenden Kleintieren) und den jeweiligen Umgebungsbedingungen anpasst. An das Wägen unterhalb der Waage wurde genauso gedacht wie an das Messen von Feuchtigkeitsverlusten bei der Verwendung des Infrarottrockners LP12. Der BCD-Ausgang dient dem Anschluss eines Druckers, Stückzählers usw. Die Waagen sind somit für universellen Einsatz geschaffen und erfordern, dank 1-Tasten-Automatik, praktisch keine Bedienungsanleitung. Die Anwendungsvielfalt wird in einem neuen Farbprospekt veranschaulicht.

Leserdienst 28

### Atomabsorptions-Spektralphotometer SP 2900

Durch die Einführung des neuen Zweistrahl Atomabsorptions-Spektralphotometers SP 2900 erhält das Philips-Geräteprogramm eine wichtige Ergänzung.

Das neue Gerät zeichnet sich durch Flexibilität und höchste Leistung aus. Dank eingebautem Peakhöhen- und Peakflächenfinder ist das SP 2900 universell einsetzbar. Der integrierte 4-Lampenhalter erlaubt es, jede Lampe einzeln vorzuwärmen; die Lampenwahl erfolgt optisch.



Skalendehnung von 0,2 bis 50, digitale Ablesung der Absorption, Konzentration oder Emission gehören ebenso zur Standardausrüstung wie Schreiberanschluss und BCD-Ausgang (Anschlussmöglichkeit für einen Drucker oder Tischrechner).

Die Deuterium Hintergrund-Kompensation ist speziell für genaue Korrektur hoher Hintergrundabsorptionen ausgelegt. Das Ergebnis ist eine Korrektur von 1,5 A Background besser als 1%.

Die ausgezeichneten Nachweisgrenzen und Detektionslimiten sind nicht nur der kompakten Zweistrahl-optik und der entsprechenden Elektronik, sondern auch dem technisch ausgereiften inerten Zerstäuber/Brennersystem zu verdanken.

Leserdienst 29

### Spektralphotometrische Untersuchung von Mikrosubstanzen

Mit dem *Nanospec-10* lassen sich Mikrosubstanzen mit einem Durchmesser von nur 0,001 mm spektralphotometrisch untersuchen. Es ist geeignet für die Bereiche UV, sichtbar und NIR und misst Absorption, Transmission oder Fluoreszenz.



Das Gerät lässt sich auf jedes handelsübliche Mikroskop mit Kameraanpassung aufsetzen und überall dort einsetzen, wo Mikrosubstanzen oder Ausschnitte aus grösseren Substanzen spektralphotometrisch untersucht werden sollen. Ein vollständiges System setzt sich zusammen aus einem optischen Mikroskop, dem Spektralphotometer mit Antriebseinheit und einem Streifenschreiber. Für Fluoreszenzmessungen kommen noch eine Xenon-Lampe mit Vor-Monochromator dazu. Diese erlauben den Ausbau des *Nanospec-10* zu einem vollständigen Forschungs-Mikrofluorimeter.

Das Spektrometer besteht aus einem Doppel- oder Einfachmonochromator mit holographischen Konkavgittern, die gegen Astigmatismus korrigiert sind. Das System ist achromatisch; es werden keine Linsen benutzt.

Der Wellenlängenbereich von 200 bis 900 nm wird bei Mikroskopen mit Glas-Optik von etwa 360 bis 850 nm eingeschränkt. Deshalb sind für Messungen im UV-Bereich Mikroskope mit z. B. Quarz-Optik notwendig.

Die Spektrometer-Antriebseinheit steuert den Schrittmotor für den Monochromatorantrieb. Folgende Funktionen sind möglich: – vorwärts und rückwärts in einem beliebig wählbaren Wellenlängenintervall zwischen 10 und 800 nm, bei dem der Startpunkt frei gewählt wird, – wiederholte Registrierung, Scangeschwindigkeiten: 10, 25, 100, 250, 500 nm/Min.

Als Streifenschreiber lässt sich jeder moderne Laborschreiber verwenden. Als Zubehör wird das Datenverarbeitungs-System SDP-2000 angeboten.

Zubehör: Datenverarbeitung SDP-2000

Das Herz des SDP-2000 ist ein Mikroprocessor mit Festwertspeicher für die Programme und 2000-Worte-Speicherplatz. Spektren können voneinander subtrahiert, miteinander verglichen und digital geglättet werden. Eine fest eingegebene Eichkurve für die Verteilung der spektralen Lampenintensität, der Monochromator- und Photomultiplier-Wellenlängenabhängigkeit ermöglicht die Aufnahme von korrigierten Fluoreszenzspektren und macht aus dem *Nanospec-10* praktisch ein Zweistrahl-spektrometer.

Das SDP-2000 lässt sich ebenso einfach bedienen wie ein wissenschaftlicher Taschenrechner.

Leserdienst 30

### Temperaturmessumformer in 2-Leitertechnik

Eingangsseitig findet man bei dem INOR-Messverstärker TRS mitunter auch mehr



als 2-Leiter, nämlich beim Anschluss von Widerstandsthermometern und Potentialometern in 3-Leiterschaltung. Mit dem bewährten Steckmodulsystem kann der Messumformer TRS sekundenschnell an die Art des Gebers und an den gewünschten Messbereich angepasst werden. Der Ausdruck 2-Leitertechnik bezieht sich vielmehr auf die Ausgangsseite dieses Messverstärkers. In der 2-Leitertechnik werden nämlich Speisepannung und Last in den selben 2 Leitern in Serie geschaltet. Das Ausgangssignal ist ein eingepprägter Gleichstrom von 4...20 mA. Es handelt sich also um ein echtes «live-zero»-Signal. Der Bereich von 0...4 mA dient zur Versorgung des Messumformers. Der «lebende Nullpunkt» ermöglicht es also, den Messkreis auf Spannungsausfall und zusätzlich auch auf Leitungsunterbruch zu überwachen.

Normalerweise wird der 2-Leiter-Messumformer am Messort montiert. Mit einer kurzen Leitung wird der Geber an den Messverstärker angeschlossen. Vom Messverstärker bis in den Leiststand wird eine 2adrige Kupferleitung verlegt, durch die Hilfsenergie und Ausgangssignal fließen. Projektierung und Installation werden dadurch wesentlich vereinfacht, zudem ist diese Anordnung weniger störspannungsempfindlich.

**Leserdienst 31**

**Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie-Pumpe, Modell 110, von Altex**

Die Firma Altex hat eine Low-Cost-Hochdruckpumpe für hohe Ansprüche auf den Markt gebracht.



Das Modell 110 ist eine Kolbenpumpe, die bis Drücke von max. 400 bar arbeitet. Das Kolben-Volumen beträgt 0,1 ml und das Tot-Volumen der Pumpe weniger als 1,5 ml, was ein schnelles Wechseln des Lösungsmittels ermöglicht. Eine nach den neuesten Kenntnissen arbeitende elektronische Puls-korrektur sorgt für ein pulsfreies Arbeiten der Pumpe. Eine Konstant-Fluss-Automatik ist verantwortlich für eine gute Reproduzierbarkeit der Analyse, wenn ein hochempfindlicher Detektor verwendet wird. Der Durchfluss kann an der Pumpe mittels eines 2-Digit-Druckknopfes in Schritten von 0,1 ml/min. über den Bereich von 0,1-10 ml/min. eingestellt werden. Die automatische Druck-Begrenzung kann kontinuierlich über den Bereich von 0-400 bar sowohl für die obere wie auch für die untere Drucklimite eingestellt werden. Der momentan herrschende Druck ist an einem Manometer ersichtlich. Ein vorhandener Anschluss ermöglicht das Ansteuern der Pumpe über den Altex-Gradienten-Programmer Modell 400. Bei Verwendung von 2 Pumpen mit dem Gradienten-Programmer ist es möglich, ein Durchfluss- oder Gradientenprogramm zu erhalten. Sämtliche mit dem Lösungsmittel in Berührung kommenden Teile sind aus 316er rostfreiem Stahl, Saphir, Kel-F oder Teflon. Abmessungen 22 x 26 x 17 cm, Gewicht 6,8 kg.

**Leserdienst 36**

**Digitalmessgeräte von Activion**

Activion Glass Limited, Halstead, hat drei neu entwickelte Digitalmessgeräte vorgestellt, zwei pH-Meter und ein Leitfähigkeitsmessgerät. Das digitale pH-Meter Modell 005 bietet eine 3-1/2 stellige Anzeige mit Polaritätszeichen und einer Genauigkeit von ± 0,01 pH oder ± 0,1 mV. Die Temperatur wird im Bereich von 0 bis 100°C von Hand vorgewählt. Preis US\$ 350. Das Universal-Digitalgerät Modell 006 hat alle technischen Daten des Modell 005 und zusätzlich eine Temperaturmessung. Mit einem Temperaturfühler wird bei Stellung «°C» des Mode Selector die Temperatur digital in °C angezeigt. Der Knopf «Prozenttemperatur» wird dann entsprechend eingestellt. Das Universal-Digitalinstrument Modell 006 kostet US\$ 500.-. Das digitale Leitfähigkeitsmessgerät Modell 008 eignet sich ideal zur Messung des elektrischen Widerstandes von Flüssigkeiten, beispielsweise zur Reinheitsbestimmung von Wasser. Die Anzeige ist dreistellig, Genauigkeit etwa 1%, Wiederholbarkeit ± 1 Stelle. Preis US\$ 350.-.

**Leserdienst 37**

**Gamma-Zähler ,thyrotron'**

Die für die in vitro Diagnostik wichtigen Radionuklide (J-125, J-131, Co-57 und Se-75) lassen sich mit diesem Gerät durch umschaltbare Fensterbreiten messen und das mit einer Zählbeute von 75% beim J-125. Es können somit praktisch alle



Tests – zum Beispiel T3, T4, Hb<sub>s</sub>Ag und Digoxin – durchgeführt werden.

Die Bedienung ist denkbar einfach, so einfach, dass ,thyrotron' auch von angehenden Kräften leicht bedient werden kann. Es sind nur drei Funktionstasten vorhanden. Welche davon zu drücken ist, zeigt die in der Taste aufleuchtende Kontroll-Lampe an.

Der Szintillations-Zähler ist, wie üblich, mit einem NaJ(Tl)-Kristall bestückt, der ein 17,5 mm Bohrloch mit 19 mm Tiefe trägt. Zur Kalibrierung wird die Zeit gemessen, bis genau 12800 Impulse registriert sind. In der Digitalanzeige erscheint «100,0%». Die unbekannte Probe wird über das gleiche Zeitintervall gezählt, so dass die zu ermittelnde Aktivität in Prozent zum Standard angezeigt wird. Der Messbereich erstreckt sich von 0% bis 190,0%.

Die 12800 Impulse sind ein so hoher Wert, dass er eine gute Statistik erlaubt. Um Tests auch mit besonders geringer Aktivität rationell zu messen, wird durch Tastendruck die Impulsrate von 12800 auf 6400 halbiert. Selbstverständlich entspricht dieser neue Gamma-Zähler voll den Anforderungen der Kassenärztlichen Bundesvereinigung und damit sind die Leistungen abrechnungsfähig. – Welche Schritte notwendig sind, um zu einer «Umgangsgenehmigung für Arbeiten mit nuklearmedizinischen in vitro-Tests» zu gelangen, ist in einer kurzgefassten Informationsschrift zusammengestellt. Das ist häufig weniger, als allgemein angenommen wird.

**Leserdienst 38**

**Neue Generation von Flüssigkeits-Szintillations-Zählern, Beckman Serien LS 8000/9000**

Anlässlich der vor kurzem durchgeführten «Beckman-Biochemistry Days 1976» wurde in Basel und Zürich erstmals das von Beckman neu entwickelte LS System der Serien 8000/9000 interessierten Kreisen vorgestellt.

Diese neuen Geräte bilden eine weitere Generation auf dem Gebiet der Nukleargeräte. Alle Grundmodelle dieser Serie sind rechnergesteuerte Instrumente. Mit Hilfe der verwendeten Mikroprozessoren können die meisten Arbeitsparameter automatisch gesteuert werden. Die Instrumente enthalten 10 Standard-Bibliotheksprogramme, welche permanent im Instrumentenrechner gespeichert sind. Modifikationen

dieser 10 Standard-Programme können durch Tastatureingabe durchgeführt werden. Befehlstürme im Probenwechsler werden dazu benützt, um automatisch ein bestimmtes Zählprogramm für eine Probenfolge zu wählen und dieses einzuleiten.

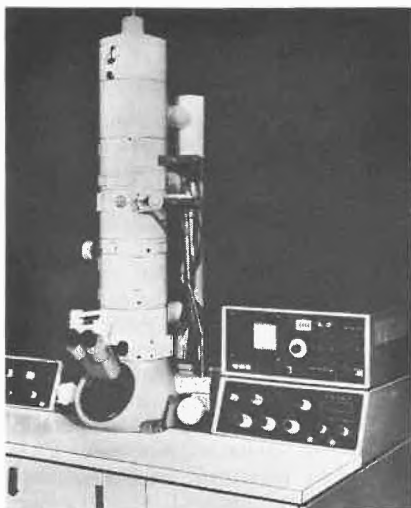
Die Instrumente dieser Serien, welche über Probekapazitäten von 300 verfügen, bieten neue Möglichkeiten der Quench-Messung mittels der H Number, automatische Quench-Kompensation (AQC), sowie weitere Merkmale, die sich in erhöhter Genauigkeit, Vielseitigkeit, Zuverlässigkeit und hohem Bedienungskomfort äussern. Eine Broschüre mit detaillierter Beschreibung sowie weitere Informationen sind erhältlich mit **Leserdienst 39**

### Elektronenmikroskop JEM-100 S Temscan

nicht nur ein neuer Name, sondern ein neues Gerät, das mehr kann als seine Konkurrenten und dabei preislich konkurrenzfähig ist.

Im Aufbau konzipiert als bedienungsfreundliches Routinegerät mit hinreichender Auflösung. Als Besonderheiten hervorzuheben sind: Doppelkondensator, 4linsiges Abbildungssystem,  $< 7 \text{ \AA}$  Punktauflösung mit SEG, Vergrößerungsbereich  $100 \times$  bis  $200000 \times$ , vollelektronische Justierung, Planfilmkamera für 50 Aufnahmen inklusive Datenmitbelichtung, automatischer Unterfokus für Hochkontrast-Bilder. Das Besondere am JEM-100S TEMSCAM ist aber, dass der Benutzer am gleichen Gerät durch einfaches Umschalten mit den 3 heute gebräuchlichen Methoden arbeiten kann. *Im Transmissionsbetrieb* mit euzentrischem SEG liefert das Gerät kontrastreiche Bilder mit einer Auflösung von  $< 7 \text{ \AA}$ . *Im Rastertransmissionsbetrieb* erhalten Sie Aufnahmen mit  $50 \text{ \AA}$  Auflösung bei 60 kV und *im Sekundärelektronenbetrieb* (JEOL Patent) erhalten Sie Oberflächenabbildungen mit einer Auflösung von  $60 \text{ \AA}$  bei 60 kV.

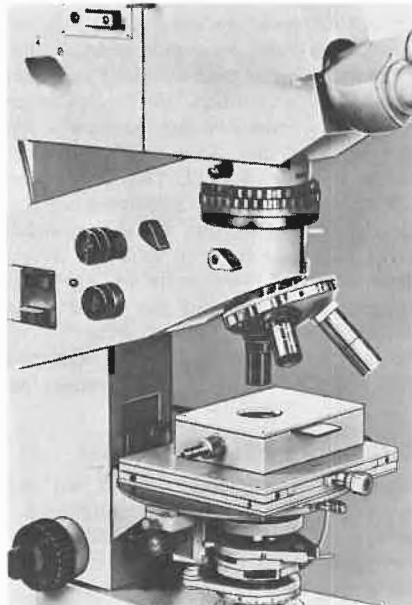
Durch Hinzufügung eines Systems für energiedispersive Röntgenanalyse sowie



eines Micro-Partikel-Analysators verfügt der Benutzer über ein Analysengerät, das in seiner Ausrüstung und Leistung einmalig und wegweisend ist. **Leserdienst 40**

### Mikroskop-Heizkammer 400 °C

Die Heizkammer 400 °C dient der Untersuchung des Verhaltens mikroskopischer Objekte (Pulver, Granulate, Kristalle, Objekte in Schmelzkapillaren) im Temperaturbereich 20 °C (Raumtemperatur) bis 400 °C. Sie wird als Zusatzeinheit an den Mikrovalstativen Amplival pol, Vertival, Epival und Peraval verwendet und ist für Auf- und Durchlichtbeobachtung geeignet.



Die Heizkammer wird wie ein normaler, wechselbarer Objektstisch mit dem Mikroskop gekoppelt. Der Tischbewegungsbereich (x- und y-Richtung) beträgt 10 mm, eine Tischdrehung um maximal 70° ist möglich. Die Tischstellung für beide Bewegungsabläufe ist an Skalen mit Nonien ablesbar.

Zur Beobachtung dienen Spezialobjektive mit grossem freiem Arbeitsabstand (Vergrößerungsbereich zwischen  $25 \times$  und  $500 \times$ ).

Zur Heizung wird eine auf einer Quarzplatte aufgebrachte, stromleitende Schicht verwendet. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermoelement Eisen/Konstantan. Probenhalter und Sichtfenster der Heizkammer 400 °C lassen sich im erhitzten Zustand auswechseln; der Objektraum kann mit gasförmigen Medien gespült werden. Der Aufheizvorgang kann von Hand (max. Aufheizgeschwindigkeit 80 °C/min) oder mit Hilfe einer motorischen Führungssteuerung (1...5 °C/min) vorgenommen werden.

Zur Kontrolle und Eichung der Temperaturanzeige stehen Testsubstanzen mit bekannten Schmelzpunkten zu Verfügung.

**Leserdienst 41**

### Optik à la carte

Das Haus *Spindler & Hoyer* in Göttingen hat als führender Hersteller von Einbaupoptik einen Katalog «Feinoptische Bauelemente» herausgebracht.

Alle Fachbegriffe, Materialien und Strahlengänge werden ausführlich erklärt. Einmalig sind auch die ergänzenden Rechenbeispiele, um eigene Optikprobleme gut lösen zu können.

Über 1000 verschiedene Optiken werden in sehr übersichtlichen Tabellen aufgeführt. Hier findet man auch für die nicht sichtbaren UV- und IR-Bereiche Linsen aller Formen, Achromate, Objektive, Okulare, Kondensoren, Fernrohre, Laseroptik. Bei den Prismen sowie bei Strahlenteilern und Spiegeln ist die Auswahl ebenfalls gross. Neu entwickelte Holografische Phasengitter sowie Lichtleiter für Beleuchtungs- oder Nachrichtenzwecke zeigen die grosse Aktualität dieses Kataloges.

Der Katalog gehört in jedes Büro. Teure Sonderanfertigungen mit langen Lieferzeiten lassen sich ersparen, wenn bei der Entwicklung von Geräten schon listenmässige, nach DIN standardisierte Optiken benutzt werden. Der Katalog wird auf Wunsch kostenlos zugestellt. Anfordern mit: **Leserdienst 42**

### Eine neue Generation von elektronischen Stoppuhren

In konsequenter Weiterführung ihrer vermehrt auf Elektronik ausgerichteten Sortimentspolitik bringt die *Heuer*-Gruppe in Biel eine neue Generation von vollelektronischen Stoppuhren mit Flüssigkristallanzeige und Zwischenzeitspeicherung auf den Markt. Und dies gleich in zwei Ausführungen: als handliches Taschenmodell die eine und als sportliche Armbandstoppuhr die andere.

In funktioneller Kompaktbauweise und quartzgesteuerter Solidstate-Technologie gefertigt, erlauben die neuen Produkte eine auf die Hundertstelsekunde genaue Kurzzeitmessung.



Die in beiden Kurzzeitmessgeräten verwendeten Silberoxyd-Batterien garantieren eine mittlere Betriebsdauer von mindestens einem Jahr, was einer im Vergleich zu marktgängigen LED-Stoppuhren 100mal höheren Leistung entspricht. Funktionell verfügen die neuen Produkte über einen Start-, Stopp- und Splitbetrieb für Zeitmessung mit Unterbrechungen sowie für Zwischenzeiten und vereinigen damit die Funktionen einer herkömmlichen Additions- bzw. Schleppeizerstoppuhr. Praktische Verwendung finden beide Ausführungen bei der Lösung spezieller Zeitmessaufgaben in *Forschung* und *Industrie*. Dank einer straffen Kostenkalkulation ist es dem Unternehmen auch erstmals gelungen, die neuen Modelle zu einem Verkaufspreis anzubieten, der etwa einer mechanischen Schleppeizerstoppuhr entspricht. Dadurch dürfte nun auch der wichtigste Schritt zu einer breiteren Marköffnung für elektronische Digitalstoppsuhren getan sein.

Weitere Informationen: **Leserdienst 43**

### Ilado – Heizbare Magnetrührer

Die Heiz- und Auflageplatte bei Magnetrührern ist in den Labors härtesten Anforderungen ausgesetzt. Ilado verwendet dafür Glaskeramik-Ceran: Über 3 Jahre schon hat es alle Bewährungsproben bestanden. Probleme wie Korrosion, Wölbung oder sonstiger Verzug der Platte sind vergessen, Kälte oder Hitze, Säuren oder Laugen – diese und andere Einflüsse – hinterlassen an Ceran keine Spuren.

Ilado hat seine heizbaren Magnetrührer mit der bewährten Ceran-Platte konstruktiv völlig überarbeitet. Die erreichten Verbesserungen sind beachtlich:

- Kürzere Aufheizzeit durch ein neues, in V4A-Rohr hermetisch abgeschlossenes und auf 600 W erhöhtes Heizsystem.
- Regelgenauigkeit und Aufheizcharakteristik zeigen eine vorbildliche Ausgewogenheit.
- Das übertragene Drehmoment liegt um 35% höher.
- Die Ceran-Auflageplatte, resistent gegen Temperatur- und chemische Einflüsse, wurde vergrößert und neu gefasst.
- Eine neue, unempfindliche Epoxi-Beschichtung des Gehäuses in warmem Orangeton.
- Das Gehäuse bleibt kühl.
- Das aussergewöhnliche, farblich markante und praktische Design blieb erhalten.

Der neue, handliche, robuste, formschöne und heizbare Magnetrührer wird in drei Varianten angeboten:

M 21/1, mit fest eingebautem Temperaturregler

M 22/1, mit der Möglichkeit zum Anschluss eines Kontaktthermometers

M 23/1, wie vorher, mit einer elektronischen, automatischen Umkehr-Drehrichtung – ca. alle 10 s –. Dadurch intensiveres

Rühren und Mischen in kürzerer Zeit Drehzahl aller Geräte stufenlos von  $0 \div 20 \text{ s}^{-1}$  regelbar. **Leserdienst 49**

### Klimatisierte Schüttelmaschine

In der Mikrobiologie, Bakteriologie und im chemischen Labor sind die Schüttelmaschinen längst nicht mehr wegzudenken. Der «Clim-O-Shake» ist eine ausbaufähige klimatisierte Rundschüttelmaschine für den Einsatz in der chemischen und mikrobiologischen Forschung. Die Maschine ist zum Schütteln unter definierten Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Luftfeuchte und Gasgemisch im Dauerbetrieb geeignet. Einige wichtige Vorteile:

- Tiefe Schwerpunktlage, dadurch gute Standfestigkeit auch bei hohen Drehzahlen.
- Direktantrieb über bürstenlosen Langsamläufer-Asynchronmotor mit elektronischer Drehzahlregelung, dadurch lange Lebensdauer und Reproduzierbarkeit besser 1%.
- Nur drei Lagerstellen und optimaler Massenausgleich, dadurch ruhig im Betrieb und servicefreundlich in der Wartung.
- Erzwungene Rundbewegung mit Parallelogrammfederbändern, ergibt gleiche Schüttelamplitude an allen Punkten des Tablars und somit reproduzierbare Versuchsergebnisse.



Die Schüttelfrequenz ist mit dreistelligem Digitalschalter von 0–395 UpM einstellbar. Die Belastbarkeit beträgt 50 kg. Die Temperatur ist von 10 bis 70°C stufenlos einstellbar. **Leserdienst 50**

### Henry A. Sarasin AG, 4010 Basel, Chemisch-technische Geräte

Bekanntlich ist unsere Firma seit Jahren auf Umweltschutz quasi spezialisiert. Nach wie vor bilden die *Lovibond Wasser- und Luftanalysengeräte* eines unserer hauptsächlichen Gebiete. Die 1974 erstmals zeigten, für schweizerische Anforderungen speziell hergestellten Ausrüstungen, die auf

dem Baukastenprinzip beruhen, haben sich bestens bewährt und eingeführt.

Lovibond hat seinem Verkaufsprogramm weitere Neuigkeiten beigelegt, indem die *Sauerstoff-, pH- und Temperaturmessgeräte* von der Firma Mess-Elektronik übernommen und verfeinert wurden, sodass sie höchsten Ansprüchen genügen.

Völlig neu im Lovibond-Programm ist der *Cygnus* – ein automatischer Flüssigkeitsprobennehmer für die Überwachung von häuslichen, gewerblichen und industriellen Oberflächenabwässern, Abwasseraufbereitungsanlagen, Flüssen und Kanälen und für die Kontrolle der Grundwasserverteilung. Zum ersten Mal in der Schweiz zeigen wir auch die *Dionex Analytical Ion Chromatographs*. Es handelt sich hier um neue analytische Instrumente zur direkten Analyse von anorganischen und organischen Anionen und Kationen. Die Geräte arbeiten mit einem Leitfähigkeitsdetektor. Um störende Eluateinflüsse zu eliminieren, wird das Eluat nach der Trennsäule in einer weiteren Säule neutralisiert. Dadurch wird eine im ppm-Bereich liegende Empfindlichkeit erreicht.

Pro Aqua – Pro Vita 77, Halle 27, Stand 511. **Leserdienst 51**

### Neue Vertretung

Transmetra AG hat zum 1. April 1977 die Generalvertretung der Firma *Burster Präzisionsmesstechnik*, D-7562 Gernsbach für die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein übernommen. Das Lieferprogramm dieser Firma umfasst:

Präzisionswiderstände; Eich- und Normalwiderstände; Widerstanddekaden; Simulatoren für Temperaturfühler; Messwertaufnehmer für Druck, Kraft, Weg, Winkel, Geschwindigkeit, Drehmoment; Speise- und Abgleichgeräte für die DMS-Technik; Millivoltgeber, Differentialvoltgeber; Digitalmessbrücken, Präzisionsverstärker; Komparatoren; Messstellenumschalter, digitale Multimeter; Digitalohmmeter.

Damit hat die Transmetra AG, Spezialist für die Temperaturmesstechnik, ihre Aktivitäten auf dem messtechnischen Gebiet wesentlich erweitert. **Leserdienst 52**

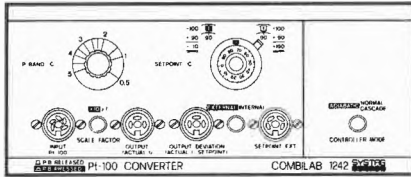
### Pt-100-Converter

Für alle Mess- und Regelprobleme steht jetzt ein von Grund auf neues System zur Verfügung.

Das Besondere am System Combilab 1200 sind die diversen Grundausrüstungen und Erweiterungsmöglichkeiten für die verschiedensten Zwecke und Bereiche.

Der Pt-100-Converter besitzt keine eigene Stromversorgung, er bezieht seinen Strombedarf üblicherweise aus einem Regler mit Speiseteil. Um einen vollständigen Regler zu erhalten muss der Pt-100-Converter mit einem Controller vom Typ 1 (Heizen) oder Typ 3 (Heizen und Kühlen, jedoch nur ohne Leistungsausgang) oder auch Typen 1 + 2 (Heizen und Kühlen) über die Partyline zu

sammengeschaltet werden. Der Pt-100-Eingang (Steckbuchse auf Frontplatte) ist in Vierleiterschaltung ausgeführt.



Die Ablesegenauigkeit des Sollwert-Potentiometers ist  $1^{\circ}\text{C}$ . Vielen Wünschen entsprechend ist ein Schreiber-Ausgang vorhanden für Istwert-Sollwert. Auch dieser Ausgang ist mit 1 oder 10 mV pro  $^{\circ}\text{C}$  normiert. Ist der Sollwert grösser als der Istwert, erscheint am Ausgang ein negatives Signal. Immer wieder wird auch eine adiabatische Regelung verlangt. Mit dem Zusatzgerät Adiabatic + Cascade 1243 ist es möglich, den Sollwert von einem 2. Fühler abzunehmen. Mit diesem Zusatz sind dann auch noch Kaskaden-Regelungen möglich. Der im Converter eingebaute P-Band-Verstärker erlaubt, das P-Band im Bereich von  $0,5^{\circ}\text{C}$  bis  $5^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  zu verändern. Damit kann eine Strecke gut angepasst werden.

#### Anwendungen

In Verbindung mit einem oder zwei Comblab-Controllern oder den verschiedenen Zusätzen wie I/D-Supplement, Adiabatic + Cascade Pt-100 Grenzwertüberwachung, Anzeige-Einheiten, Gradientengeber, Programmgeber, Timer usw. kann der Pt-100-Converter zur hochpräzisen Regelung von Temperaturen im Bereich von  $-200^{\circ}\text{C}$  ...  $+800^{\circ}\text{C}$  mittels Pt-100-Fühler verwendet werden. Das Gerät eignet sich sowohl im Bereiche der Labors der chemischen, pharmazeutischen, medizinischen Branchen und allen Schulen wie auch im industriellen Einsatz, da die Geräte für 19"-Bauweise geeignet sind. **Leserdienst 53**

### Automatisieren Sie Ihre Na- und K-Bestimmungen

Instrumentation Laboratory Inc. präsentiert das neue IL 743 Autocal-Flammenphotometer. Es eignet sich zur vollautoma-



tischen Analyse von Natrium und Kalium als auch für Einzel- und Notfallbestimmungen.

Nach Beschickung des Probengebers und Drücken der Starttaste können Sie in aller Ruhe eine Kaffeepause einschalten. Bis zu 50 Analysenresultate werden mit zugehöriger Proben-Nummer – kodiert durch den Probengeber – ausgedruckt. Standard-Lösungen werden als solche identifiziert und lösen den automatischen Eichzyklus aus. Die Standardwerte werden vor und nach dem Eichzyklus ausgedruckt. Dadurch ist eine Überprüfung der Funktionstüchtigkeit des Messplatzes gegeben.

In Kombination mit dem IL 446 Cl- und  $\text{CO}_2$ -Analyser und/oder IL 919 Glucose-, Harnstoff- und Kreatinin-Analyser ist ein Ausbau zu einem 4-, 5- oder 7-Kanal-Mess-System möglich. **Leserdienst 54**

### Neue Beckman-Referenzelektrode mit dreijähriger Garantiezeit

Beckman Instruments stellt eine neue Festkörper-Bezugs-elektrode für pH-Messungen vor, die aufgrund ihrer Bruchfestigkeit eine dreijährige Garantiezeit besitzt.

Diese neue Elektrode, Perma-Probe™ II, die aus einem von Beckman patentierten widerstandsfähigen polymeren Material hergestellt wird, eignet sich besonders für den Einsatz in korrodierenden Medien sowie unter rauen Betriebsbedingungen.

Aus dem neuartigen Konzept ergeben sich bedeutsame Vorteile: keine Fülllösung erforderlich; keine Glasspitze; kein Durchflusdiaphragma.

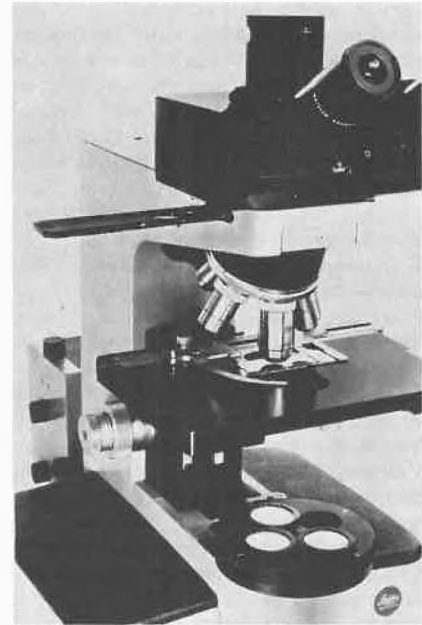
Dadurch wird die Handhabung vereinfacht und durch den Wegfall der Füllöffnung die Festigkeit erhöht.

Die Elektrode hat eine Länge von 12,7 cm und einen Durchmesser von 1,3 cm. Ihr Messbereich ist 0–12 pH. Sie arbeitet bei Drücken von 0–3,45 bar und Temperaturen von 0– $100^{\circ}\text{C}$ .

Die Elektrode zeichnet sich aus bei nicht-stationären und Labormessungen von pH-Werten und Redox-Potentialen, die einen minimalen Elektrolytfluss erfordern; ferner bei Langzeitmessungen, bei denen ein Nachfüllen unpraktisch ist; sowie bei der pH-Messung von Präzipitaten, Kolloiden oder verschmutzten Lösungen, ohne dass eine Verstopfung, Ablagerung oder Korrosion eintritt. **Leserdienst 55**

### Leitz Durchlicht-Fluoreszenz-einrichtung

Mit der Durchlicht-Fluoreszenzeinrichtung sind neben allen klassischen Methoden auch die modernen Verfahren der Immun-Fluoreszenzmikroskopie durchführbar. Dazu gehören auch die Mehrwellenlängen-Verfahren zum alternativen Nachweis verschiederer Fluorochrome. Die Einrichtung besteht aus einem Filterrevolver für 3 Filtersysteme und einer freien Position für die



Anwendung aller anderen Durchlichtverfahren sowie einem Schieber mit 4 Sperrfiltern. Die Filtersysteme sind nach spezifischen Anregungs-Charakteristiken aufgebaut. **Leserdienst 56**

### Neues Hochleistungs-Rasterelektronenmikroskop

Das ISI-Modell 60, ein neues Rasterelektronenmikroskop, das von der Firma *International Scientific Instruments Inc. GmbH*, München, vertrieben wird, stellt ein Gerät dar, wie es bisher in seiner hochentwickelten Form noch nicht von dieser Firma angeboten worden ist. Ursprünglich gedacht für die wissenschaftliche Forschung auf dem Gebiet der Physik und Biologie, ist es auch geeignet für kritische Anwendungsfälle in der industriellen Qualitätskontrolle.

Das Modell 60 besitzt ein garantiertes Auflösungsvermögen von 6 nm, wobei 5 nm erreicht werden können. Das Gerät ermöglicht 10- bis 200000fache Vergrößerungen in 36 Stufen mit digitaler Anzeige; Beschleunigungsspannungen von 2, 5, 10, 15 und 30 kV können mittels Wahlschalter eingestellt werden. Linsenströme, Vorspannung der Elektronenkanone und Ablensspulenströme sind mit dem Hochspannungswahlschalter verknüpft, so dass Fokussierung und Vergrößerung beim Ändern der Beschleunigungsspannung unbeeinflusst bleiben.

#### Dual-Vergrößerung

Ein besondere Eigenschaft des Instruments bildet die gleichzeitige Darstellung von zwei Vergrößerungen (Dual-Vergrößerung). Ein beweglicher, elektronisch erzeugter «Sucher» ermöglicht es, jeden beliebigen Teil des auf dem Hauptbildschirm erscheinenden Bildes zur vergrößerten Anzeige auf einem zweiten Bildschirm auszuwählen. Das differentielle Vergrößerungs-

verhältnis (2fach, 5fach oder 10fach) wird beim Ändern der Primärvergrößerung beibehalten.

Eine dritte hochauflösende (2500 Zeilen) Kathodenstrahlröhre, die von jedem der beiden anderen Bildschirme angesteuert werden kann, dient der fotografischen Aufnahme. Dabei wird die korrekte Belichtung der Mikrobilder durch ein eingebautes System zur automatischen Einstellung von Kontrast und Helligkeit erreicht. In der Standardausführung ist jeweils eine 35-mm-Kamera vom Typ Asahi-Pentax oder eine 10 × 13 cm Polaroid-Kamera vorgesehen. In das Bild können eine Mikron-Skala sowie alphanumerische Kennungen eingeblendet werden. Wahlweise lassen sich fünf Rastergeschwindigkeiten einstellen: 1 Bild/60 sek für Fotografie, 1 Bild/5 sek für Normalbetrachtung; 2 Schnellraster, nämlich 1 Bild/0,7 sek und 5 Bilder/sek für Fokussierung und Sondierung sowie 25 Bilder/sek (TV-Geschwindigkeit) bei allen Vergrößerungen zur Beobachtung von Veränderungen an der Probe.

#### *Steckbare Kathoden*

Das neue Gerät ist vibrationsgeschützt. Durch ein vollautomatisches Vakuumpumpensystem wird die dreilinsige elektronenoptische Säule auf ein Vakuum von  $10^{-7}$  Torr gebracht. Eine abnehmbare Ausrichtungsvorrichtung erleichtert das Reinigen der Säule. Die Kathodenbaugruppen sind als steckbare Einsätze mit Haarnadel- oder Spitzenkathoden ausgeführt, die im Wehnelt-Zylinder vorzentriert sind. Dank eines Verfahrens, bei dem die Kathode auf dem Bildschirm abgebildet wird, kann ihr korrekter Sitz visuell überprüft werden. Dynamische Fokussierung, automatische Begrenzung des emittierten Stromes, elektronische Rasterverschiebung sowie die elektronische Raster-Rotation von  $360^\circ$  gehören zur Standardausrüstung des Geräts.

Die grosse Universalprobenbühne des Instruments gestattet die vollständige Erfassung von Probenoberflächen bis zu 76 mm Durchmesser und 25 mm Dicke; es können sogar noch Proben mit grösseren Abmessungen eingebracht werden. Folgende Bewegungen sind möglich: horizontal (X und Y)  $\pm 20$  mm, vertikal 8 ... 38 mm, Kippung  $-10^\circ \dots +70^\circ$ ; Rotation unbeschränkt.

#### *Wahlweise Bilddarstellung*

Zwei getrennte Signalverarbeitungs-Kreise erlauben die Darstellung von zwei Bildern unterschiedlicher Herkunft übereinander oder unmittelbar nebeneinander. Die Abbildung mittels Sekundärelektronen und Rückstreuielektronen ist standardmässig vorgesehen; ausserdem sind alle für den Anschluss von energiedispersiven Röntgensystemen für Punktanalysen, Linienprofile und Elementverteilungsbilder notwendigen elektronischen Voraussetzungen geschaffen. Ebenso ist die Abbildung des Probenstroms möglich, wobei die Bühne standardmässig mit einem 25poligen BNC-Viel-fachstecker ausgerüstet ist.

Zu den Eigenschaften der Bildverarbeitung des Geräts zählen die Gammaverstärkung zur Verbesserung des Kontrasts, Gradationsumkehrung des Bildes zur Herstellung von Diapositiven, die Differenzierung (das differentielle Signal kann in jedem beliebigen Verhältnis mit dem nicht differenzierten Signal gemischt werden) sowie die Y-Modulation. **Leserdienst 57**

#### **Ein neues Spektralphotometer von Philips**

Das neue Infrarot-Spektralphotometer SP 1025 zeichnet sich aus durch hohe Leistung bei einfachster Bedienung und günstigen Anschaffungspreis. Mit nur drei Bedienungselementen (Abtastzeit, Start-Stop und 100% Abgleich) erfordert es vom Benutzer keinerlei Spezialausbildung.

Das Spektralphotometer SP 1025 arbeitet nach dem Prinzip des optischen Nullabgleichs. Als Strahlungsquelle findet ein Nickelchromstreifen Verwendung, der sich besonders durch hohe Lebensdauer und schnelle Betriebsbereitschaft auszeichnet. Die Abbildungsgrösse der Strahlung, gemessen am Probenraumfokus, beträgt  $2 \times 8$  mm. Damit wird der direkte Einsatz von Mikrozellen erreicht. Der Gittermonochromator mit einer Auflösung von  $3 \text{ cm}^{-1}$  bei  $1000 \text{ cm}^{-1}$  und der sich besonders durch hohe Empfindlichkeit und geringes Rauschen auszeichnende Detektor IR 50 prägen die guten Spezifikationen, die dieses Gerät erreicht.



Die Registriergeschwindigkeiten von 4 oder 10 Min. für das ganze Spektrum werden durch Tastendruck vorgewählt und können auch während der Aufzeichnung ohne Wellenlängenverschiebung verändert werden. Die automatische Synchronisierung von Monochromator und Registrierpapier ergibt eine präzise Wellenlängeineichung. Vergleichsspektren können auf einfache Art durch Rücktransport des Registrierpapiers gemacht werden. Der Vorteil der automatischen Synchronisation für exakte Wellenlängeineichung zeigt sich dabei als besonders nützlich.

Mit dem SP 1025 sind auch zwei Ablesevorrichtungen lieferbar, eine Skalendehnungseinrichtung und ein lin-log Converter, der das Transmissionssignal in ein lineares Absorptionssignal umwandelt und dadurch die quantitative IR Analyse wesentlich vereinfacht. **Leserdienst 62**

#### **Ein neues automatisches Dosiersystem für die flammenlose Atom-Absorptions-Spektroskopie**

Varian stellt ein neues automatisches Dosiersystem für die flammenlose Atom-Absorptions-Spektroskopie, zur Verwendung mit dem M-63 und CRA-90 Carbon Rod Atomizer, vor. Das Modell ASD-53 ergibt durch die mechanisierte automatische Dosierung wesentlich zuverlässigere Ergebnisse als sie bei der Dosierung von Hand mittels einer Spritze erreicht werden können. Zusätzlich können umfangreiche Analysenprogramme nunmehr automatisch zu wesentlich günstigeren Kosten durchgeführt werden.

Das Dosiersystem ist sowohl leicht an nahezu alle Varian Atom-Absorptions-Spektrometer anbaubar als auch einfach und bequem in der Bedienung. Bis zu 25 Probenflaschen befinden sich in leicht austauschbaren Drehtellern. Vorprogrammiert können bis zu neun Wiederholungsmessungen von jeder Probe gemacht werden.

Das Standarddosiervolumen beträgt  $5 \mu\text{l}$ , weitere Volumina von 2, 10 und  $20 \mu\text{l}$  sind lieferbar. Automatische interne und externe Spülung des gesamten Systems verhindert Substanzverschleppung von einer zur anderen Probe.

Eingebaute Sicherheitsvorrichtungen schalten das Dosiersystem ASD-53 beim Ausfall von Kühlwasser oder Spülgas im Carbon Rod Atomizer sofort ab.

Die Dosiervorrichtung ist für alle gegenwärtig erhältlichen Varian AAS-Geräte, die mit dem M-63 oder CRA-90 ausgerüstet sind, geeignet.

Weitere Informationen: **Leserdienst 63**

#### **ORS «Offenes Reinigungssystem»**

Die Firma H. Gertsch & Co. AG, Zürich, bietet auf dem Schweizer Markt neu ein in Deutschland schon bewährtes System zur Reinigung von ölverschmutzten Teilen und Fahrzeugen an. Dieses einfache, offene Reinigungssystem kann auch in bestehende Anlagen, teilweise oder ganz, nachträglich integriert werden. Neben der technischen Zuverlässigkeit spielt vor allem die Möglichkeit der Betriebskosteneinsparung eine wesentliche Rolle.

Es lässt sich durch Arbeiten in zwei Wasserkreisläufen, nämlich einem Waschmittelkreislauf mit grossem Durchsatz und einem Aufbereitungskreislauf für die verschmutzte Reinigungslösung mit kleinem Durchsatz, der Frischwasserbedarf, der Abwasseranfall und dadurch auch der Waschmittelverbrauch wesentlich senken. Als Abfallprodukte erhält man ein gereinigtes Abwasser, welches den behördlichen Vorschriften, insbesondere bezüglich des pH-Wertes und des Mineralölgehaltes, entspricht und einen deponierbaren oder verbrennbaren Schlamm. **Leserdienst 64**

## Verfahrenstechnik

### Neuerungen und Weiterentwicklungen der Firma Brogli + Co. AG, CH-4123 Allschwil

#### *Multi-Homo Vacuum Misch- und Homogenisiermaschine*

Diese Maschine wird von der Firma Brogli + Co. AG schon seit über 20 Jahren gebaut. Natürlich die ersten Maschinen mit den heutigen nur noch die Grundidee gemeinsam. Diese bestand darin, bei der Herstellung von Cremes und Salben die Vorgänge des Schmelzens der Fettphase, des Emulgierens, Homogenisierens und des Abkühlens der fertigen Creme oder Salbe in einer Maschine zu vereinigen.

Die Maschine wurde in ihrer ersten Ausführung mit einem zweiseitigen, einem heiz- und kühlbaren Behälter, einem Mischer und einem Homogenisator versehen. Schon bald aber wurde festgestellt, dass der Zweiseitigenhug grosse Nachteile bietet und es entstand das Modell B.

Nach und nach wurde auch diese Ausführung verbessert und den neuen Technologien der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie angepasst. Zum Beispiel wurde der Homogenisator, welcher im Behälterboden in Form eines Rotor/Stator Homogenisators montiert war, von dort entfernt und gelangt nun durch den Deckel der Maschine in den Mischraum. Dies hat den grossen Vorteil, dass keine Dichtungen und Lager mit dem Produkt in Berührung kommen. Auch besteht nun die Möglichkeit mit mehreren Behältern zu arbeiten. Mit dem gleichen Mischer kann also durch einen zusätzlichen Behälter eine Kapazitätssteigerung von ca. 40% erreicht werden. Auch konnte nun im Zentrum des Behälters, am tiefsten Punkt, ein neu konstruierter bodenebenverschliessender Auslaufhahn angebracht werden. Durch diese Vorrichtung kann nun das Produkt mittels Druckluft aus dem Behälter entleert werden, ohne mit der Aussenluft in Berührung zu kommen.

Dies war ein weiterer Schritt in Richtung Sterilfabrikation in einem nicht sterilen Raum.

Weiter wurde von den Ingenieuren der Firma Brogli + Co AG das Cryo-Mix Kalttemulgiervorgang entwickelt. Auch weist der Multi-Homo eine Einzugsvorrichtung auf, die Pulver und Flüssigkeiten direkt in den Homogenisator einzieht. Die Maschine wird also von Beginn der Produktion bis zum Schluss nicht mehr geöffnet. Sowohl die zweite Phase als auch alle Kleinmengen, wie Wirkstoffe, Parfüms usw., werden direkt in die Turbine des Homogenisators aufgegeben. Durch diese Vorrichtung entsteht eine äusserst gute und gleichmässige Durchmischung des Produktes und auch kleine Mengen werden bestens in der Gesamtmenge verteilt.

Auch das Abstreifersystem des Hauptmischarms wurde verbessert, da dieses doch

wesentlich zu einem schnellen Wärme- und Kälteausgleich in der Maschine beiträgt. So wird nun der gesamte Behälter inklusive des sich unter dem Hauptmischarm befindlichen Teils systematisch durch die einzelnen, überlappenden und beweglichen Abstreifer von bereits gekühltem Produkt befreit. Es entsteht somit eine bestmögliche Umwälzung des gesamten Produktes.

Als letzte Neuerung und Verbesserung der Multi-Homo-Maschine wurde nun in diesem Jahr die Möglichkeit geschaffen, den Homogenisator der Maschine bei geschlossener Anlage stufenlos zu verstellen. Es wurden somit die Vorzüge einer Kolloidmühle mit den Vorteilen eines Rotor/Stator Homogenisators verbunden. Die Tatsache bleibt trotzdem bestehen, dass keine Dichtungen und Lager im Produktbereich sind und doch kann der Abstand (Durchlassspalt) zwischen Rotor und Stator bei geschlossener Maschine verstellt werden und somit die Effizienz den jeweiligen Gegebenheiten, Natur der Produkte usw., angepasst werden.

Es entstand somit eine Maschine, welche immer vollkommener in ihrer Ausstattung den heutigen strengen Bestimmungen der pharmazeutischen Industrie und der GMP gerecht zu werden versucht.

Als Gegenstück zur chargenweisen Fabrikation wurde nun von der Firma auch ein System zur kontinuierlichen Fabrikation von Cremes und Emulsionen entwickelt. Der Brogli-Kompakt-Cremes-Automat hat den Vorteil, gegenüber bestehenden kontinuierlichen Systemen, dass der für den Produktwechsel und im Hinblick auf eine einfache und einwandfreie Reinigung entwickelt wurde. Die Maschine ist also auch bestens für das Fabrizieren von verschiedenen Cremes und Emulsionen auf der selben Maschine geeignet.

Es zeichnet sich somit für die Zukunft mehr und mehr, nicht nur in der kosmetischen, sondern auch in der pharmazeutischen Industrie der Trend zur kontinuierlichen Fabrikation ab.

Keimarme, aseptische und keimfreie Fabrikation nicht nur für gewisse Produkte der pharmazeutischen Industrie, sondern für die gesamte pharmazeutische und kosmetische Industrie, wird bestimmend sein für die Zukunft. Es ist daher das Bestreben der Firma Brogli + Co. AG, die Industrie auf diesem schwierigen Weg bestmöglichst mit entsprechenden Maschinen und Einrichtungen zu unterstützen. **Leserdienst 65**

#### **Red Devil-Blitzmischer**

Vorweg ein wenig Vergangenheit: Dieses Gerät wurde in den USA schon vor einigen Jahren entwickelt. Sein Einsatzzweck bestand besonders darin, Aufrühr- und Mischvorgänge in geschlossenen, kleinen Gebinden durchzuführen. Dabei bringt er

einige Vorteile gegenüber einem Rührwerk, vor allem in der Verminderung von Verschmutzung, Geruchsbelästigung, Brand- und Explosionsgefahr.

Mit den ersten Geräten, die nach Europa gelangten, kamen neue grundlegende Einsatzgebiete hinzu. Es wurde erkannt, dass man hier ein vorzügliches Hochleistungs-Dispergiergerät für Laboreinsätze vor sich hatte.

Es dürfte Ihnen bekannt sein, dass zur Dispergierung von fließendem Material in den Labors früher nur die Rollbank-Kugelmühlen, später dann auch die Sand-, bzw. Perlmühlen zur Verfügung standen. Die Rollbank-Kugelmühlen benötigten Dispergierzeiten von 2 bis 4 Tagen. Die Laborsandmühle arbeitet zwar schneller, in 15 bis 30 Minuten, die Dispergierleistung ist jedoch bei schwierigen Pigmenten, wie z.B. Russ und anderen feinteiligen, organischen Pigmenten, nicht immer gut.

Genau in diese Lücke trat der Red Devil ein.

Er ist zur Dispergierung aller Pigmente geeignet, benötigt hierfür aber als Dispergierzeit gegenüber der Rollbank-Kugelmühle nur ca. den 60. Teil. D. h. mit anderen Worten: er bringt die gleiche Dispergierleistung in Minuten wie die Kugelmühle in Stunden. Ein besonderer Vorteil des Red Devil gegenüber der Perl-, bzw. Sandmühle besteht darin, dass der Red Devil selbst nicht verschmutzt wird und die Mahl- bzw. Mischgefässe separat gereinigt werden können, ohne dass der Red Devil blockiert ist.

In jüngster Zeit hat der Red Devil ein neues, zusätzliches Betätigungsfeld gefunden, und zwar als Prüfgerät. Es wurde festgestellt, dass neben der hohen Dispergierleistung die Dispergierpräzision und die Reproduzierbarkeit so gut ist, dass der Red Devil zur Bestimmung der Leistung herangezogen werden kann, die für die Dispergierung eines Pigmentes erforderlich ist. Dies führte zu einschlägigen Normentwürfen, sowohl im Rahmen der ISO als auch der DIN.



Nun noch einige technische Details: der Red Devil erzeugt eine Vibrationsbewegung in der Weise, dass die Achse einmal in ihrer Längsrichtung hin und her bewegt wird, zum anderen die Achse Drehbewegungen vor- und rückwärts innerhalb eines Winkels von 30° macht. Beide Bewegungen erfolgen gleichzeitig und 680–690 mal pro Mi-

nute (Doppelhub). An dieser Achse sind Halterungen für Gebinde verschiedener Art angebracht, so dass wahlweise gleichzeitig sechs 120 ccm-Flaschen (ISO), sechs 250 ccm-Flaschen (DIN), eine 1 Liter-Porzellan-Kugelmühle oder ein 1 Liter-Stahl-Mahltopf eingespannt werden können. Die genannten Daten beziehen sich auf einen einarmigen Schüttler und verdoppeln sich bei einer zweiarmligen Ausführung sinngemäss. Der eigentliche Dispergiereffekt wird dadurch erreicht, dass in die eingespannten Gefässe (Flaschen, Porzellan-Kugelmühle, Mahlbecher aus Stahl) dem Mahlgut Mahlkörper zugefügt werden. Dies sind in der Regel Glas- bzw. Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 3 mm.

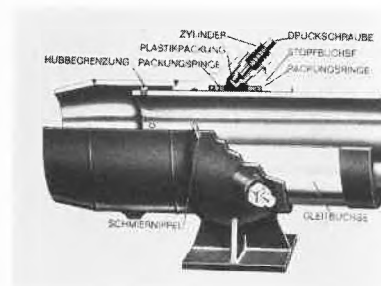
Der Red Devil hat vor allem in den Laboratorien der Lackindustrie eine starke Verbreitung gefunden, welche unter vermehrter Einbeziehung anderer Industriezweige noch fortgesetzt werden kann.

**Leserdienst 66**

### Neue Rohrdehnungsausgleicher mit 5 Jahren Garantie

Gun-Pakt Expansionsstopfbuchsen für Rohrleitungen bis NW 900 und ND 40 unterscheiden sich wesentlich von allen bisherigen Konstruktionen. Trotz grosser Dehnungsaufnahme bis 600 mm benötigen sie nur geringsten Platzbedarf. Ihre aussergewöhnliche Konstruktion setzt neue Sicherheitsmassstäbe (5 Jahre Garantie!), hilft Platz und Kosten sparen.

Die Stopfbuchse besteht aus nur einem Stück, was eine lange, einwandfreie axiale Führung des hartverchromten Gleitrohres ergibt. Ein überdimensionierter Packungsraum und eine enge Passung garantieren für absolute Dichtheit. Ein allfälliges Nachverpacken kann unter vollem Betriebsdruck geschehen. Ein Auswechseln des Packungsmaterials ist niemals erforderlich. Gun-Pakt Expansionsstopfbuchsen sind unempfindlich gegen Torsion, da das Gleitrohr



beliebig verdreht werden kann, ohne dass Spannungen in der Leitung entstehen. Mit ihren stark überdimensionierten Wanddicken sind sie unverwundlich, können nicht zerbersten und gewährleisten eine sehr lange Lebensdauer. Eingebaute Hubbegrenzer verhindern z.B. beim Bruch eines Festpunktes zudem ein Auseinanderfahren. Sicherheit, auf die man sich verlassen kann.

**Leserdienst 69**

## Berichte, Informationen

### Dr. h. c. Erhard Mettler 60jährig



Am 20. April konnte Dr. h. c. Erhard Mettler, Begründer der Mettler Unternehmungen mit Hauptsitz in Greifensee, seinen sechzigsten Geburtstag feiern. Der Jubilar gehört zu den profilierten Unternehmerpersönlichkeiten der Schweiz. Nach vielseitiger Ausbildung in Theorie und Praxis hat er seine 1945 gegründete Firma zur Weltgeltung geführt. Der Mettler-Konzern mit Betrieben in Greifensee, Stäfa und Uznach sowie in den USA, Deutschland, Holland und Italien beschäftigt heute 1800 Arbeitnehmer, davon rund 900 in der Schweiz.

Die ausgesprochen aufgeschlossene Haltung gegenüber technischen Neuerungen ist bei Erhard Mettler auf glückliche Weise gepaart mit unternehmerischen Qualitäten: Risikobereitschaft, unablässige Weiterentwicklung der Produkte und Bereitstellung der dafür notwendigen Mittel, fortschrittliche Sozialpolitik, zugriffiges Marktdenken, Expansion nach dem Masse der finanziellen Möglichkeiten, Verteilung der Risiken durch Diversifikation. Seine unter-

nehmerischen Erfolge sind begründet in der von ihm nach dem Substitutionsprinzip entwickelten und serienmässig hergestellten Analysenwaage. Mettler-Waagen, thermoanalytische Geräte und Titriersysteme sind heute auf den Weltmärkten in beeindruckender Weise verankert.

Trotz seiner Erfolge hat Erhard Mettler den Kontakt zur «Basis» nie verloren. Er kennt die Mentalität und die Bedürfnisse seiner Mitarbeiter und ist auch bereit, bei schwierigen Entscheiden auf das Wort und den Rat anderer zu hören. Der unkomplizierte Umgang mit Menschen und seine Bereitschaft, ihnen Vertrauen zu schenken, prägen nicht nur das Betriebsklima, sondern sind auch Voraussetzung für die Mobilisierung individueller Initiativen. Bei aller geschäftlichen Hektik vermochte er sich eine natürliche Bescheidenheit zu bewahren. Die ETH in Zürich ehrte den Jubilar im Jahre 1968 mit der Verleihung des Doktors der Technischen Wissenschaften ehrenhalber.

### Übereinkommen zum Schutze des Rheins gegen chemische Verunreinigung

Die Verunreinigung des Rheins durch gefährliche Substanzen, wie zum Beispiel Pestizide, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle, die mit den Abwässern aus Industrie- und Gewerbebetrieben abgeleitet werden, hat im Verlauf der vergangenen Jahre ein bedenkliches Ausmass angenommen. Trotz grosser Bemühungen der Rhein-anliegerstaaten gelang es bisher nicht, die Qualität des Rheinwassers in bezug auf solche Stoffe entscheidend zu verbessern und die Einleitungen merklich zu vermindern. Dies bekommen vor allem die Nieder-

länder zu spüren, die ihren Trinkwasserbedarf zu einem grossen Teil durch Aufbereitung von Rheinwasser decken müssen. An der ersten Konferenz der in der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung vertretenen Staaten (Frankreich, Bundesrepublik Deutschland, Luxemburg, Niederlande, Schweiz) im Jahr 1972 sind die zuständigen Minister übereingekommen, die anstehenden Probleme gemeinsam zu lösen. Sie haben sodann an der zweiten Ministerkonferenz im Jahr 1973 ein Übereinkommen zum Schutze des Rheins gegen chemische Verunreinigung in Aussicht genommen. Nach über dreijährigen Verhandlungen, in denen vor allem die unterschiedlichen gewässerschutzpolitischen Ansichten der einzelnen Staaten auf einen Nenner zu bringen waren, konnte das Übereinkommen am 3. Dezember 1976 in Bonn unterzeichnet werden.

Das Übereinkommen hat zum Ziel, die Wasserqualität des Rheins vor allem im Hinblick auf die Trinkwassernutzung, aber auch im Interesse weiterer Nutzungen, wie Fischerei und Verwendung des Rheinwassers für landwirtschaftliche Zwecke, zu verbessern.

Die Rhein-anliegerstaaten werden verpflichtet, die Ableitung besonders gefährlicher Stoffe, u. a. organische Halogen-, Phosphor- und Zinnverbindungen, Quecksilber sowie Cadmium und ihre Verbindungen, die im Anhang I des Übereinkommens aufgelistet sind, schrittweise zu unterbinden und daneben den Eintrag einer zweiten Kategorie von bedenklichen Substanzen (Anhang II des Übereinkommens) zu verringern. Alle diese Stoffe dürfen inskünftig nur noch mit Genehmigung des betreffenden Staates abgeleitet werden. Mit den Bewilligungen sind

Emissionsnormen vorzuschreiben, wobei für Stoffe der ersten Kategorie neben maximal zulässigen Konzentrationen auch maximale Frachten, d.h. Stoffmengen pro Zeiteinheit, festzulegen sind. Um einen Überblick über die abgeleiteten Mengen dieser Stoffe zu gewinnen, haben die einzelnen Staaten zudem Bestandesaufnahmen vorzunehmen, die periodisch zu aktualisieren sind.

Für die Ableitung gefährlicher Stoffe aus dem Anhang I wird die Internationale Rheinschutzkommission Emissionsgrenzwerte vorschreiben, nach denen die Rhein-anliegerstaaten ihre Emissionsnormen auszurichten haben. Für bestehende Einleitungen werden ferner maximale Fristen fest-

gelegt, innerhalb derer die vorgeschriebenen Emissionsnormen erfüllt werden müssen.

In der Schweiz sind mit der am 1. Januar 1976 in Kraft gesetzten bundesrätlichen Verordnung über Abwassereinleitungen bereits die wesentlichsten Elemente für den Vollzug des Übereinkommens geschaffen worden. Dessen Anwendung erfordert keine Neuorientierung im Gewässerschutz und sollte auch keine besonderen Schwierigkeiten bringen. Es liegt durchaus im Interesse des schweizerischen Gewässerschutzes, die Ableitung von gewässerschädigenden Stoffen, wie sie im Übereinkommen genannt sind, zu minimalisieren.

Da der Rat der Europäischen Gemeinschaft mit einer Richtlinie vom 4. Mai 1976 gleiche

Bestimmungen über die Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft erlassen und damit für die EG-Staaten verbindlich erklärt hat, werden der Schweiz, als Oberlieger und Nicht-EG-Mitglied, keine Nachteile erwachsen.

Das Übereinkommen tritt in Kraft, sobald alle Rhein-anliegerstaaten und die Europäische Wirtschaftsgemeinschaft, die ebenfalls Vertragspartei ist, die notwendigen Ratifikations- und Genehmigungsverfahren durchgeführt haben werden, was in etwa einem Jahr der Fall sein dürfte. In der Schweiz werden die eidgenössischen Räte noch darüber zu befinden haben. *EAFU*

## Chemie-Wirtschaft

### Die Schweizer Chemie 1976

Das Geschäftsjahr der schweizerischen chemischen Industrie weist für 1976 befriedigende Resultate auf, obwohl die Zahlen an den von der Rezession geprägten Daten von 1975 gemessen werden. Infolge des hohen Frankenkurses wurden Umsatz- und Ertragszunahmen früherer Jahre, trotz einer Produktionszunahme von 20%, nicht erreicht. Für das laufende Geschäftsjahr sind die Prognosen dank dem eingetretenen Rückgang des Frankenkurses zuversichtlich.

#### 1. Der Produktionsindex (1965 = 100 Punkte)

höchster Wert, 1. Quartal 1974 218 Punkte  
1. Quartal 1975 177 Punkte  
Ende 1976 213 Punkte

#### 2. Der Aussenhandel

Nach einer beträchtlichen Ausfuhrinbusse um 10,4% im Jahre 1975 war 1976 wieder eine Zunahme von 10,6% auf 7,82 Mrd. Fr. zu verzeichnen. Allerdings ist auf die grossen Verkaufsschwankungen hinzuweisen: +16,6% (1. Quartal), -1,4% (2. Quartal), -8,8% (3. Quartal) und +3,3% (4. Quartal).

Trotz dieser Ergebnisse hat sich die Lage auf dem Personalsektor nicht bedeutend verändert. Obschon keine konjunkturbedingten Entlassungen zu verzeichnen wa-

ren, wurden natürliche Abgänge im Zuge der herrschenden Sparmassnahmen nicht ersetzt. *mü*

### Jahresergebnis 1976 der Plüss-Stauffer AG, Oftringen

Die Aktionäre der Plüss-Stauffer AG haben an der Generalversammlung vom 28. Februar 1977 den 73. Geschäftsbericht sowie die Jahresbilanz 1976 genehmigt. Die Erfolgsrechnung weist - einschliesslich des Vortrages von Fr. 149988.- aus dem Jahre 1975 - einen verfügbaren Gewinn von Fr. 4074368.- (Vorjahr: Fr. 4149988.-) aus. Dem Vorschlag des Verwaltungsrates wurde zugestimmt und beschlossen, für 1976 wiederum eine Dividende von Fr. 250.- je Aktie auszuschütten. Fr. 3500000.- wurden der Reserve für Auslands-Engagements zugeführt und der Rest von Fr. 74368.- als Gewinnvortrag auf neue Rechnung übernommen.

Obwohl die Umsätze der einzelnen Gesellschaften und Bereiche, abgesehen von einigen Ausnahmen, einen erfreulichen Zuwachs zu verzeichnen hatten, resultierte infolge der schlechteren Wechselkursrelationen ein gegenüber 1975 um rund 2% niedrigerer konsolidierter Konzernumsatz von 757 Mio Franken. Die Zahl der im Plüss-Stauffer-Konzern beschäftigten Mitarbeiter erhöhte sich durch die Verstärkung der

USA-Interessen per 31.12.76 auf 2591 (Vorjahr 1810). Plüss-Stauffer ist angesichts der allgemeinen - insbesondere inländischen - Konjunktur-Flaute mit dem vergangenen Geschäftsjahr sowohl bezüglich Umsatz als auch Ergebnis zufrieden.

### Gutes Chemie-Geschäft der Degussa

Die in Frankfurt am Main ansässige Degussa erzielte im Geschäftsjahr 1975/76 mit 4,253 Mrd. DM der Gruppe ein Umsatzplus von 16,2%. Das Inland war an dem Volumen mit 2,102 Mrd. (+19,4%), der Export mit 1,484 Mrd. (+9,7%) und die ausländischen Beteiligungen mit 667 Mio. DM (+21,9%) beteiligt. Die AG kam auf 3,637 Mrd. (+16,3%) Umsatz, zu der das Inland 1,998 Mrd. (+20,1%), der Export 1,639 Mrd. DM (+12%) mit einem 45%igen Anteil beitrugen. Von dem AG-Umsatz entfielen 54% auf den Unternehmensbereich Metall, 36% auf den der Chemie und 10% auf Spezialgebiete. Die Umsatzverbesserung des Chemie-Sektors erreichte +28% gegenüber dem Vorjahr und beruht weitgehend auf reiner Mengensteigerung. Der Exportanteil macht hier inzwischen 60% (57%) aus. Hergestellt werden Zwischenprodukte, Pigmente und Kunststoffe, die überwiegend als Spezialitäten anzusehen sind und deren Vertrieb einen ausgedehnten anwendungstechnischen Aufwand erfordern. Bei einigen davon liegt der Export so hoch, dass der im Weltgeschäft erreichte Anteil auf die Dauer nur durch Produktionen in wichtigen Absatzmärkten gesichert und weiter ausgedehnt werden kann. Die Investitionen lagen bei 246 Mio. DM, von denen 162 Mio. die ausländischen Beteiligungen erhielten. Für 1976/77 sind ca. 230 Mio. vorgesehen, von denen 130 Mio. DM an die Auslandsbeteiligungen verteilt werden. Der Jahresüberschuss ergab 42 (30) Mio. DM; den Aktionären wird eine Dividende von 9,- DM (7,50 DM) auf das 50,- DM-Papier ausbezahlt. *R. S.*

### Angaben der drei Basler Chemie-Konzerne Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche und Sandoz zum Geschäftsjahr 1976

	Angabe in Mio. Fr. (Vorjahr)		
	Ciba-Geigy	Hoffmann-La Roche	Sandoz
Konzerngewinn	320 (191)	480 (455)	144 (146)
Cash-Flow	940 (745)	780 (737)	380 (387)
Umsatz	9488 (9035)	5100-5200 (4755)	4109 (3917)
Dividende	unv. 22 Fr.	voraussichtlich unv. je 550 Fr. pro Roche- und Sapac-Titel	unv. 65 Fr.
Bewertungsverluste infolge Frankenaufwertung	keine Angaben	70 (110)	100 (59)

# Forschung, Wissenschaft

## Der Mechanismus der Alkoholoxidation durch Chromsäure\*

Paul Müller\*\*

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

### Abstract

Recent investigations concerning the oxidation mechanism of secondary alcohols with chromic acid are summarized. The reaction is initiated by the reversible formation of a chromium(VI) mono- or diester intermediate. Breakdown of the intermediate yields a ketone and a chromium(IV) species. Oxidation of a second alcohol molecule with chromium(IV) gives a radical and stable Cr(III). The radical in turn reacts with Cr(VI) to form a carbonyl compound and Cr(V), which can disproportionate to Cr(IV) and Cr(VI) or alternatively attack the alcohol by a mechanism similar to that of Cr(VI).

The reaction rate of sterically unhindered alcohols correlates with the strain difference between ketones and the respective alcohols, as evaluated by force-field calculations. This correlation suggests that the properties of the carbonyl group are in part reflected in the transition state of the oxidation.

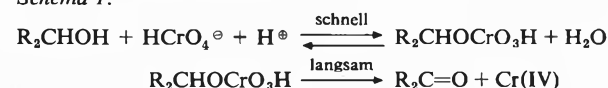
### Einleitung

Über Chromsäureoxidationen existieren mehrere Übersichtsartikel, in welchen sowohl die mechanistischen als auch die präparativen Aspekte der Reaktionen eingehend behandelt werden [1-4]. Diese Übersicht beschränkt sich auf neuere Arbeiten über den Mechanismus der Chromsäureoxidation von Alkoholen.

Die Stöchiometrie der Reaktion wird wie folgt formuliert [5a]:  
 $3R_2CHOH + 2CrO_3 + 6H^+ \rightarrow 3R_2C=O + 2Cr^{3+} + 6H_2O$

Nach dem klassischen *Westheimer*-Mechanismus [6], wie er in vereinfachter Form auch in Lehrbücher über organische Chemie [5] eingegangen ist, verläuft die Reaktion über einen der Oxidation vorgelagerten Chromester, welcher im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zur Carbonylverbindung und einer Cr(IV)-Spezies unbekannter Struktur zerfällt (Schema 1). In

Schema 1:



wässriger Lösung und in organischen Lösungsmitteln, die genügend Wasser enthalten, darf für den Chromester die Hypothese des stationären Zustands angewendet werden. Das Geschwindigkeitsgesetz ist [7]

$$v = k_a [HCrO_4^-] [R_2CHOH] [H^+] + k_b [HCrO_4^-] [R_2CHOH] [H^+]^2$$

\* Eingegangen am 26. Januar 1977.

Dem Manuskript liegt ein Vortrag zugrunde, der am 9. Oktober 1976 in Genf vor der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft gehalten wurde.

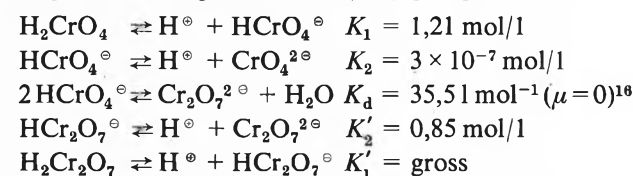
\*\* Prof. Dr. P. Müller, Université de Genève, Département de Chimie Organique, 30 Quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4.

Dass der Zerfall des Chromesters die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, geht aus dem kinetischen Isotopeneffekt hervor. Er beträgt 7 für 2-Propanol [8]. Die Alkoholoxidation wird durch elektronenanziehende Substituenten verlangsamt und durch elektronenabgebende beschleunigt. Die *Hammettsche* bzw. *Taftsche* Reaktionskonstante beträgt  $\rho = -1,01^9$ , bzw.  $\rho^* = -1,01^{10}$  und  $-1,06^{11}$ . Neben den polaren Effekten spielen auch sterische Einflüsse eine Rolle [12, 13]. Sterische Spannungen im Alkohol werden während seiner Umwandlung zum Keton weitgehend abgebaut, und dies führt zu beträchtlichen Erhöhungen der Reaktionsgeschwindigkeit [14, 15].

Schema 1 ist eine allzu grobe Vereinfachung, als dass es sämtlichen Tatsachen gerecht werden könnte. In Wirklichkeit tritt vor den eigentlichen Oxidationen eine ganze Zahl von vorgelagerten Gleichgewichten auf. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass die Cr(IV)-Spezies, welche im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildet wird, in wässriger Lösung nicht stabil ist. Ihre Reduktion zum stabilen Cr(III) führt zu weiteren Oxidationsreaktionen, bei denen organische Radikale und Cr(V) auftreten. Diese beiden Probleme sowie die Interpretation der sterischen Effekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit bilden den Gegenstand neuerer Untersuchungen und sollen in der Folge eingehend diskutiert werden.

### Vorgelagerte Gleichgewichte

Beim Auflösen von Chromsäure in Wasser stellen sich folgende Gleichgewichte ein (25°) [1, 4]:



Der Unterschied der UV-Spektren des Chromat- und Dichromat-Ions erlaubt die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten. Unterhalb von Konzentrationen von 0,05 M überwiegt das Chromat und die protonierte monomere Spezies; oberhalb dieser Grenze liegen vor allem Dimere, bei noch höheren Konzentrationen Polychromate vor [17]. Die Kinetik der Dimerisierung des Chromatons wurde im pH-Bereich von 2-4 ( $\mu = 1,0$ ) mit Hilfe der «stopped-flow» Technik untersucht [18]. Beim Verdünnen einer Dichromatlösung auf die Hälfte der ursprünglichen Konzentration folgt die Abnahme von  $Cr_2O_7^{2-}$  dem Gesetz

$$-\frac{d[Cr_2O_7^{2-}]}{dt} = k_1 [Cr_2O_7^{2-}] [H^+] - k_2 [HCrO_4^-]^2 [H^+]$$

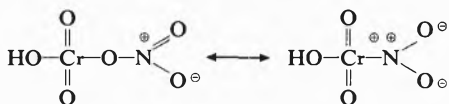
mit  $k_1 = 6,35 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_2 = 6,22 \cdot 10^5 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

(25°). Diese Konstanten liegen um mehrere Grössenordnungen über den Geschwindigkeitskonstanten der Alkoholoxidation.

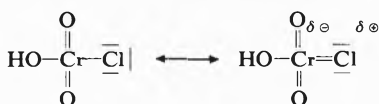
Die Stöchiometrie der Alkoholoxidation zeigt, dass für die Reaktion Protonen benötigt werden. Zugabe von Säuren HA zu wässrigen Chromsäurelösungen führt nun zu einer Verschiebung des UV-Spektrums der Cr(VI)-Spezies, welche durch Einlagerung der konjugierten Base A<sup>⊖</sup> in den Cr(VI)-Komplex erklärt wird [19]:



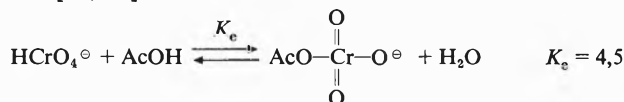
Die Anlagerung führt zur Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit der Alkoholoxidation. Sie steigt an in der Reihe  $\text{H}_3\text{CrPO}_7 < \text{HCrClO}_3 < \text{H}_2\text{CrSO}_7 < \text{HCrClO}_7 < \text{HCrNO}_6$  für einen vorgegebenen  $H_0$ -Wert. Der elektronenziehende Effekt der gebundenen, konjugierten Basen führt zu einem erhöhten Elektronenbedarf am Cr(VI), was sich in einer Erhöhung der Aktivität des Oxidationsmittels äussert, z. B. [20]



Demgegenüber bewirkt die Anlagerung von Chloridionen einen Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies lässt sich durch einen mesomeren Effekt des Chlorliganden deuten, welcher zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Cr(VI) führt [20]:

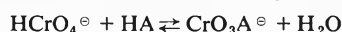


Anlagerung von Essigsäure führt zum Acetylchromat [21, 22].



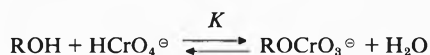
In Gegenwart von Essigsäure läuft die Alkoholoxidation wesentlich schneller ab als in Wasser. So wird z. B. 2-Propanol in 86,5prozentiger Essigsäure 250 mal schneller oxidiert als in Wasser von gleicher Acidität [23]. Diese Geschwindigkeitserhöhung wird teilweise dem Auftreten von Acetylchromat und seiner protonierten Spezies zugeschrieben. Ähnliche Geschwindigkeits-erhöhungen findet man aber auch in wässrigem Aceton [20, 24], wobei keine derartigen Komplexe auftreten können. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit muss daher mindestens teilweise auf andern Gründen beruhen.

In wässriger Lösung liegt das Gleichgewicht



auf der linken Seite [19], so dass das Chromation gegenüber dem komplexen Ion  $\text{CrO}_3\text{A}^\ominus$  überwiegt. Dementsprechend beeinflussen Anionen die Reaktionsgeschwindigkeit bei schwächerer Acidität (ab  $H_0 > 1$ ) nicht mehr.

Alkohole reagieren mit Chromsäure vorerst ebenfalls unter Veresterung. In Abwesenheit von Säure sind die Chromsäureester genügend stabil, dass die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



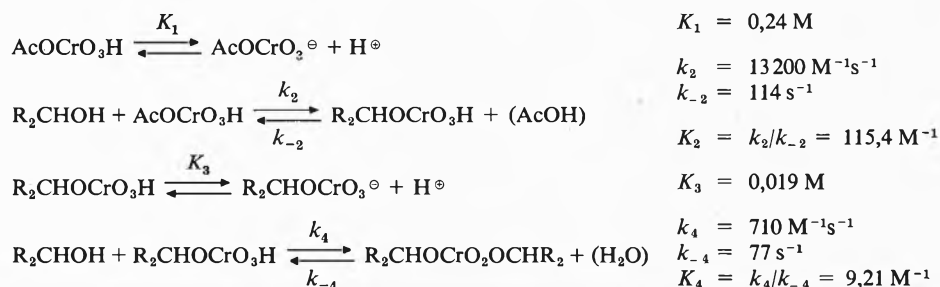
bestimmt werden kann [22]. Die Gleichgewichtskonstante  $K$  variiert nur wenig mit der Alkoholstruktur. Sie liegt bei einfachen primären Alkoholen zwischen 1,3 (2,2,2-Trifluoräthanol) und 11,8 (Äthylen-glykol) [22, 25].

Die Kinetik der Veresterung wurde von *Wiberg* [26, 27] untersucht. In 97prozentiger Essigsäure liegt Cr(VI) schon bei Alkoholkonzentrationen  $> 5 \times 10^{-2} \text{ M}$  weitgehend als Mono- oder Diester vor. Die Geschwindigkeitskonstanten können aus der Änderung der UV-Absorption nach dem Mischen von Cr(VI) und Alkohol bestimmt werden. Für 2-Propanol wurden die folgenden Konstanten ermittelt ( $15^\circ$ ,  $[\text{H}^\oplus] = 0,0125 \text{ M}$ ,  $\mu = 0,184 \text{ M}$  [ $\text{NaClO}_4$ ]) [27], siehe Tabelle 1.

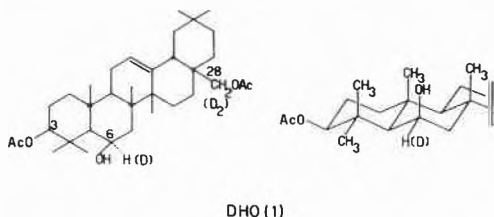
Unter den gleichen Reaktionsbedingungen zerfallen Mono- und Diester mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_M = 0,294 \text{ s}^{-1}$  und  $k_D = 0,174 \text{ s}^{-1}$  zum Keton [27].  $\alpha$ -Phenäthylalkohol wird ungefähr gleich schnell verestert wie 2-Propanol, während *tert*-Butanol 70mal langsamer reagiert [26].

Dass Chromsäureester während der Alkoholoxidation auftreten ist schon seit 1889 bekannt [28]. Ihre Bedeutung blieb jedoch lange Zeit ungewiss, und es konnte nicht nachgewiesen werden, ob diese Ester echte Zwischenprodukte oder nur intermediär auftretende Seitenprodukte darstellen. Dieser Nachweis gelang schliesslich *Eschenmoser* [29]. Bei der Oxidation des ausserordentlich stark gehinderten Alkohols **1** ( $3\beta,28$ -Diacetoxy- $6\beta$ -hydroxy- $18\beta$ - $12$ -oleanen, *DHO*) ist die Veresterungsgeschwindigkeit infolge der sterischen Hinderung durch drei axiale Methylgruppen stark herabgesetzt. Gleichzeitig führen die sterischen Spannungen zwischen dem Alkohol- und den Methylgruppen zu einer Beschleunigung des zweiten Schrittes von Schema 1, da beim Übergang zum  $\text{sp}^2$  hybridisierten Keton diese Spannungen abgebaut werden. Dadurch

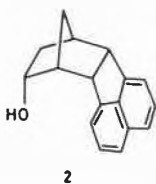
Tabelle 1:



wird der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend, was zu einem Verschwinden des Isotopeneffekts ( $k_H/k_D = 1$ ) führt. Dies beweist, dass der Chromsäureester als echtes Zwischenprodukt auf der Reaktionskoordinate liegt.



DHO ist bis heute der einzige Alkohol, bei dem aus sterischen Gründen der Isotopeneffekt auf 1 abfällt. Immerhin tritt auch bei einem andern, stark gehinderten Alkohol *endo*-5,6-Naphtho-*endo*-2-norbornanol (2) eine starke Reduktion auf ( $k_H/k_D = 3,7$ ),



welche mit einer teilweisen geschwindigkeitsbestimmenden Veresterung erklärt wurde [30]. Das Beispiel ist jedoch weit weniger überzeugend als DHO, da bei 2 der Isotopeneffekt nicht ganz verschwindet. Ähnlich kleine Isotopeneffekte wurden bei 11 $\beta$ -Hydroxy-5 $\alpha$ -pregnan (3,5-4,3) [29], Anisyl-methylcarbinol (3,9) [31] Benzhydrol (4,0) und Hexamethyl-benzhydrol (3,2) [13] gefunden und zum Teil in anderer Weise interpretiert [13, 31].

Während bei DHO die Verschiebung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes aus sterischen Gründen erfolgt, sind auch andere Ursachen denkbar, welche zu einer Verlangsamung der Veresterung gegenüber dem Oxidationsschritt führen können. Lee und Stewart untersuchten die Oxidation von Propanol und 1,1,1-Trifluor-2-propanol in konzentrierter Schwefelsäure im Konzentrationsbereich bis 95,3%. Die Oxidationsgeschwindigkeit wächst vorerst mit zunehmender Säurekonzentration proportional zu  $H_0$  [32, 33] und durchläuft ein Maximum, dessen Lage vom  $pK_{BH^+}$  des protonierten Chromsäureesters abhängt. Oberhalb der diesem Maximum entsprechenden Säurekonzentration fällt der Isotopeneffekt für beide Alkohole auf 1,3 ab. Unter den stark sauren Reaktionsbedingungen sind wahrscheinlich sowohl das Oxidationsmittel als auch der Alkohol protoniert. Dadurch entsteht eine elektrostatische Abstossung, welche die Veresterung dermaßen erschwert, dass sie zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird.

Die Verlegung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes in Schema 1 lässt sich durch die Energiediagramme I-III ausdrücken, wobei I den Normalfall darstellt. Sowohl in I als auch in II tritt der Ester nur in kleiner (steady-state) Konzentration auf. Diagramm II entspricht der Oxidation von DHO und III der Oxidation von 2-Propanol in 97prozentiger Essigsäure [26, 27]. Hier liegt das Veresterungsgleichgewicht auf der Seite des Esters. Die Reaktion ist nicht mehr erster Ordnung in Alkohol, da die

Hypothese des stationären Zustands nicht mehr erfüllt ist («Sättigungseffekt» bei vollständig verestertem Cr(VI)!)

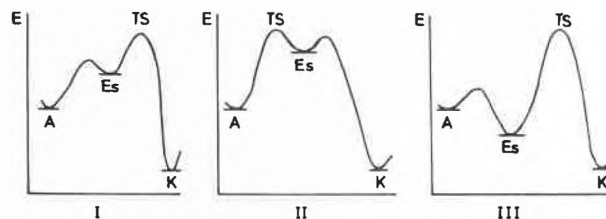


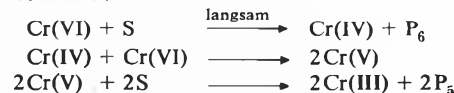
Abb. 1: Energiediagramme für Alkoholoxidation mit Chromsäure.

A =  $R_2CHOH + H_2CrO_4$ ; Es =  $R_2CHOCrO_3H + H_2O$ ;  
TS = Übergangszustand; K =  $R_2C=O + H_2CrO_3 + H_2O$ .

### Das Reaktionsschema

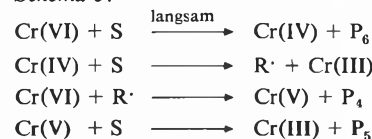
Die stabilen Produkte der Chromsäureoxidation eines sekundären Alkohols sind das entsprechende Keton und Cr(III). Bei der Oxidation des Alkohols zum Keton werden zwei Elektronen auf das Oxidationsmittel übertragen, wobei eine instabile Cr(IV)-Spezies entsteht. Für die weiteren Reaktionsschritte, welche schliesslich zu Cr(III) führen, schlug Westheimer [34] das folgende Schema vor:

Schema 2:

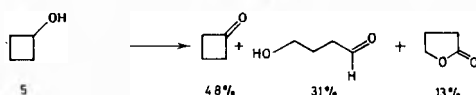
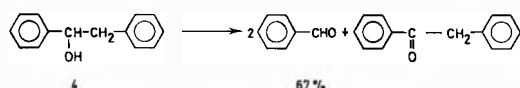
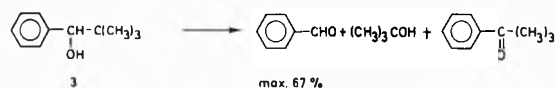


$P_5$  und  $P_6$  bedeuten die aus dem Angriff von Cr(VI) bzw. Cr(V) auf den Alkohol S stammenden Produkte. Ein weiteres Schema wurde ebenfalls von Westheimer in Betracht gezogen, bei dem das intermediär auftretende Cr(IV) den Alkohol angreift:

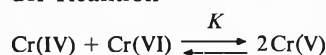
Schema 3:



In Schema 2 stammen  $2/3$  der Reaktionsprodukte aus der Reaktion von Cr(V), in Schema 3 je  $1/3$  von Cr(IV), Cr(V) und Cr(VI). Bei den meisten Alkoholen sind die Produkte  $P_4$ ,  $P_5$  und  $P_6$  identisch. Unter günstigen strukturellen Voraussetzungen führen jedoch die intermediären Cr-Spezies zu andern Oxidationsprodukten als Cr(VI). Die Oxidation von Alkoholen mit einem quaternären  $\alpha$ -Kohlenstoff gibt nicht nur Ketone, sondern auch Spaltprodukte [35, 36]. Spaltung tritt auch in der Oxidation von 2-Aryl-1-phenyläthanolen [37] und von Cyclobutanol [38] auf. Schon Westheimer konnte nachweisen, dass die Spaltung von 3 durch Cr(V) oder Cr(IV) bewirkt wird [36]. Die maximale Ausbeute von ca.  $2/3$  an Spaltprodukten spricht eindeutig für Schema 2. Gegen dieses Schema spricht jedoch die Beobachtung, dass es sich bei den Spaltungsreaktionen um typische Ein-Elektronenprozesse han-

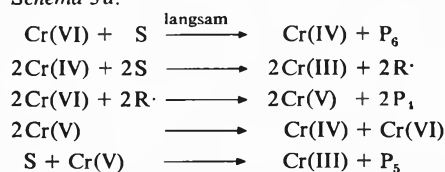


delt [37–39] sowie die Tatsache, dass das Gleichgewicht der Reaktion



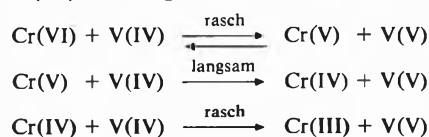
auf der linken Seite liegt ( $K = 4 \times 10^{-14}$ ) [40]. Nach den heutigen Auffassungen entspricht das erweiterte Schema 3a allen experimentellen Befunden.

Schema 3a:

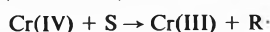


Die beiden letzten Schritte stehen in Konkurrenz.  $\text{P}_6$  und  $\text{P}_5$  sind identisch (Keton). Wenn Spaltung auftritt, stammt sie aus dem Angriff von Cr(IV), welcher vorerst zu einem Radikal  $\text{R}\cdot$  und schliesslich zu  $\text{P}_4$  führt. Wenn Cr(V) schneller disproportioniert als den Alkohol angreift, können bis zu  $2/3$  der Produkte von Cr(IV) stammen.

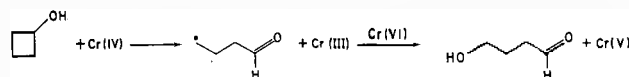
Schema 3a wurde auf zwei unabhängigen Wegen abgeleitet. Nach Espenson wird Cr(VI) von Vanadium V(IV) wie folgt reduziert [41]:



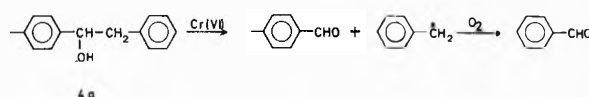
Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird Cr(V) zu Cr(IV) reduziert. Wird nun die Reduktion von Cr(VI) in Gegenwart eines Alkohols S durchgeführt, und zwar unter Bedingungen, bei denen weder Cr(VI) noch V(V) mit S reagieren, so beobachtet man eine Erniedrigung der Ausbeute an V(V), während dem die Reaktionsgeschwindigkeit unverändert bleibt [38]. Die Abnahme der V(V)-Konzentration bedeutet, dass eine der beiden intermediären Cr-Spezies mit dem Alkohol reagiert. Da die Reaktionsgeschwindigkeit nicht verändert wird, muss Cr(IV) den Alkohol angreifen. Es entsteht also eine Konkurrenz zwischen S und V(IV) um Cr(IV):



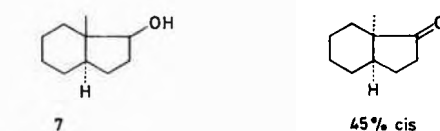
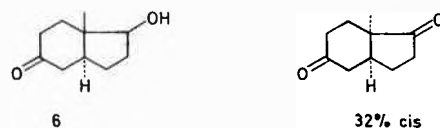
Das System Cr(VI)/V(IV) erlaubt die Unterdrückung der Alkoholoxidation durch Cr(VI), so dass lediglich die Reaktion von Cr(IV) beobachtet werden kann. Dies führt im Falle von Cyclobutanol als Substrat zur ausschliesslichen Bildung des Spaltproduktes,  $\gamma$ -Hydroxybutyraldehyd:



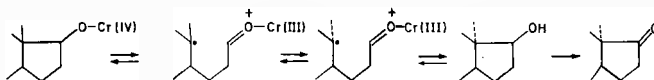
Die durch den Angriff von Cr(IV) entstehenden Radikale führen bei Zugabe von Acrylonitril oder Acrylamid zu Polymerisierung [40, 42]. Bei der Oxidation von 2-Propanol in Gegenwart von Acrylamid wurde bei Erhöhung der Monomerkonzentration eine Abnahme der Aceton-Ausbeute auf 72% beobachtet [40]. Schliesslich kann das in der Oxidation von 1-*p*-Tolyl-2-phenyläthanol (**4a**) gebildete Benzyl-Radikal durch Oxidation mit Sauerstoff abgefangen werden [37, 43]:



Die Oxidation der 8-Methyl-*trans*-hydrindanole **6** und **7** führt nicht nur zu den entsprechenden Ketonen, sondern auch zu weitgehender Isomerisierung am quaternären  $\alpha$ -Kohlenstoff [44]. Dieses Phänomen, das zuerst bei Retrosteroiden beobachtet wurde, beruht ebenfalls auf dem Angriff von Cr(IV) auf den Alkohol.



C–C-Spaltung führt zu einem Radikal, welches nach Isomerisierung wieder cyclisiert:



Ähnliche Isomerisierungen sind auch aus der Blei-Tetraacetat-Oxidation bekannt [45].

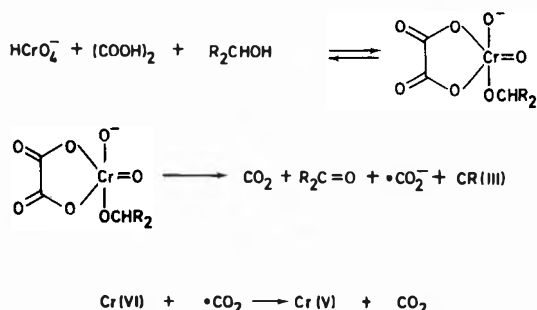
Die bisherigen Resultate stehen mit Schema 3a in Einklang, wenn angenommen wird, Cr(V) und Cr(VI) führen zu den gleichen Produkten (keine Spaltung).

In 97prozentiger Essigsäure ist Cr(VI) reaktiver als Cr(V) [27, 46, 47]. Dadurch wird es möglich, die Bildung und den Abbau von Cr(V) während der Oxidation zu verfolgen. Die Schemen 2 und 3 lassen sich nun unterscheiden, indem das Produkteverhältnis [Keton]/[Cr(V)] bestimmt wird im Moment, da Cr(V) noch nicht mit dem Alkohol reagiert. Unter diesen Reaktionsbedingungen spielt die Disproportionierung von Cr(V) keine Rolle. Für das Schema 2 beträgt das Verhältnis [Keton]/Cr(V) 1 : 2, bei Schema 3 jedoch 2 : 1. Eine detaillierte kinetische Analyse ermöglicht die Berechnung der Keton-Ausbeute als Funktion der Zeit für die beiden Mechanismen. Die experimentell gefundene Stöchiometrie der Reaktion stimmt für 2-Pro-

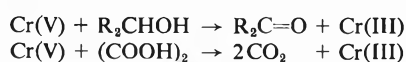
panol [27, 47] und Cyclobutanol (5) [48] nur mit Schema 3 überein.

Im gleichen Lösungsmittelsystem können die Reaktionen von Cr(V) gesondert untersucht werden [27, 46, 48]. Die Oxidation von 2-Propanol hat einen Isotopeneffekt von  $k_H/k_D = 3,3-4,3$ . Cyclobutanol reagiert mit Cr(V) zum Keton. Die Spaltung zu  $\gamma$ -Hydroxybutyraldehyd wird also ausschliesslich von Cr(IV) verursacht.

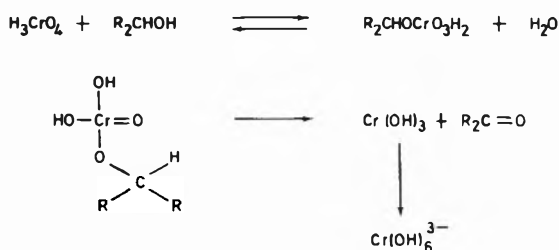
Cr(V) entsteht in wässriger Lösung in der Cooxidation von Oxalsäure und einem Alkohol mit Cr(VI) [49]:



Cr(V) kann sowohl mit einem weiteren Molekül Alkohol oder mit Oxalsäure reagieren:

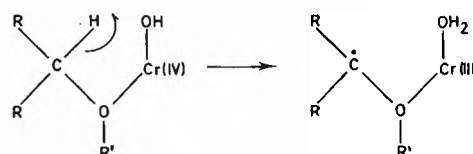


Die Bestimmung der Ketonausbeute relativ zu  $\text{CO}_2$  erlaubt bei Variation der Alkoholstruktur die Bestimmung der relativen Alkoholreaktivität gegenüber Cr(V). Die Reaktionskonstante  $\rho^*$  beträgt  $-0,80$ . Cyclobutanol wird auch in diesem System von Cr(V) zu Cyclobutanon oxidiert [50]; es treten dabei keine Spaltungsprodukte auf. Der Isotopeneffekt der Cyclobutanol-Oxidation beträgt  $k_H/k_D = 5,0$ . Cr(V) ist in diesem System durch Oxalsäure komplexiert; genau genommen handelt es sich also um Reaktionen mit Cr(V)-Oxalat. Cr(VI)-Oxalat und Cr(V)-Oxalat verhalten sich jedoch recht ähnlich, und es darf daher angenommen werden, dass auch eine Parallele im Verhalten der nicht komplexierten Spezies in der Alkoholoxidation besteht [48, 49]. Wie mit Cr(VI) bilden sich mit Cr(V) intermediäre Chromester:

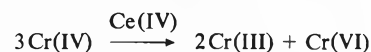


Cr(V) ist in wässrigen Lösungen instabil und disproportioniert zu Cr(VI) und Cr(III). Komplexierung durch Oxal- [51] und Glykolsäure [52], insbesondere aber tertiäre Hydroxysäuren wie 2-Hydroxy-2-methylbuttersäure [53] und Zitronensäure führt zu starker Stabilisierung, so dass Cr(V)-Lösungen während Stunden bei Zimmertemperatur und während Wochen bei  $-20^\circ$  aufbewahrt werden können.

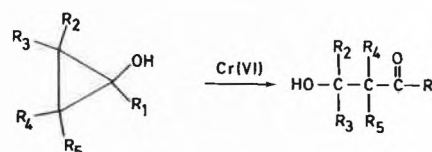
Im bereits diskutierten System von Cr(VI) und V(IV) tritt eine Konkurrenzreaktion zwischen V(IV) und einem Alkohol um Cr(IV) auf. Dadurch wird es möglich, die Reaktivität von Alkoholen relativ zu V(IV) zu bestimmen. Im Gegensatz zu Cyclobutanol reagieren einfache Alkohole «normal», d.h. unter Spaltung der C-H-Bindung. Für 2-Propanol beträgt  $k_H/k_D = 1,9$  [54], in guter Übereinstimmung mit andern Ein-Elektronen-Oxidationsmitteln. Die polare Reaktionskonstante  $\rho^*$  beträgt  $-0,84$ . Diäthyläther reagiert etwa 200 mal langsamer als Äthanol. Mit Cr(VI) beträgt der entsprechende Reaktionsunterschied 2400. Der tiefere Wert im Falle von Cr(IV) lässt sich nicht mit der Bildung eines intermediären Chromesters vereinbaren, obwohl diese nicht eindeutig ausgeschlossen werden kann. Wahrscheinlicher ist das Auftreten eines Komplexes, wobei die geringere Reaktivität des Äthers auf sterische Hinderung der Komplexierung beruht, und nicht auf der Abwesenheit eines austauschbaren Protons [54]:



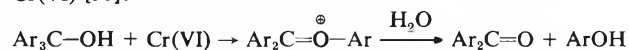
Die durch Cr(IV) bewirkten Spaltungsreaktionen werden durch Zugabe von Mn(II)- und Ce(III)-Ionen praktisch vollständig unterdrückt [39a]. Ce(IV) ist schon in katalytischen Mengen wirksam; es katalysiert die Disproportionierung von Cr(IV) [55]:



Obwohl Spaltungsreaktionen meistens durch Cr(IV) bewirkt werden, gibt es auch Fälle, in denen Cr(VI) dafür verantwortlich ist. Cyclopropanole reagieren  $10^5$ - bis  $10^6$  mal schneller als gewöhnliche, sekundäre Alkohole mit Cr(VI), wobei ausschliesslich Spaltprodukte entstehen [56]. Tertiäre Cyclopropanole sind sogar noch reaktiver.



1-Methylcyclobutanol reagiert auf die gleiche Weise [57]. Auch tertiäre, aromatische Alkohole führen zu C-C-Spaltung mit Cr(VI) [58]:



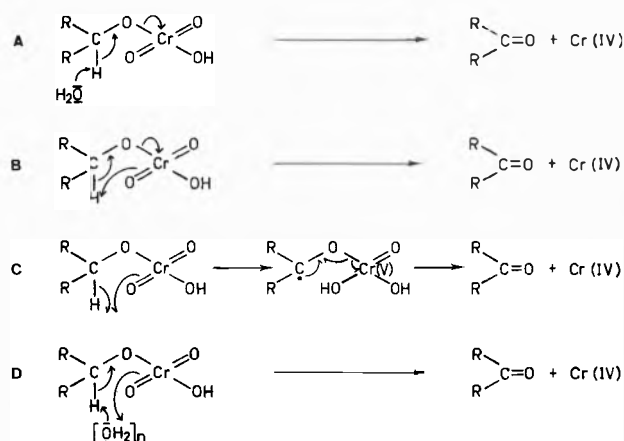
Bei den andern tertiären, gesättigten Alkoholen werden zwar ebenfalls Spaltprodukte gebildet, doch entstehen sie auf einem anderen Weg. Der Alkohol wird zuerst zum Olefin dehydriert. Danach erfolgt ein Angriff von Cr(VI) auf die Doppelbindung [59].

Das oben beschriebene Reaktionsschema wurde in wässriger oder in wässriger Essigsäurelösung abgeleitet. Die Alkoholoxidation verläuft in wässrigem Aceton [20] und in Trifluoressigsäure nach dem gleichen Mechanismus [60]. Änderung des Lösungsmittels kann jedoch zu andern Reaktionsmechanismen führen. So ist z.B. Cr(IV) in Acetanhydrid stabil [61], und die

Aldehydoxidation von Cr(V) oder Cr(VI) läuft in diesem Lösungsmittel nach einem andern Mechanismus als in wässrigen Systemen ab [62].

### Die Oxidation mit Cr(VI)

Chromsäure-diester zerfallen in aprotischer Lösung langsam zur Carbonylverbindung und Cr(IV) [63]. Die Reaktion wird durch Pyridin beschleunigt [64]. Demgegenüber scheint Pyridin bei der Oxidation von Cyclohexanol mit Di-*t*-butylchromat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit auszuüben [63]. Der Zerfall in aprotischen Lösungen ist von einem Isotopeneffekt von  $k_H/k_D = 2-5$  begleitet [63-65]. Entgegen der ursprünglichen Auffassung wird die Alkoholoxidation in protischen Lösungsmitteln von Pyridin nicht katalysiert [11, 66]. Ein starker katalytischer Effekt wird jedoch in Gegenwart von Picolinsäure beobachtet. Er beruht wahrscheinlich auf einer Stabilisierung von intermediärem Cr(IV) durch Komplexierung [67]. Für den Zerfall des Chromsäureesters sind folgende Reaktionsmechanismen möglich: [1]



Im Mechanismus A wird der Carbinolwasserstoff als Proton auf das Lösungsmittel übertragen. Da für die Oxidation jedoch keine Basenkatalyse nachgewiesen werden konnte, wird in der neueren Literatur der cyclische Mechanismus B vorgezogen, worin das Proton intramolekular auf einen Sauerstoff des Chromesters übertragen wird [10, 31]. Dieser Prozess könnte auch über zwei Ein-Elektronenübertragungen ablaufen [1, 46]. Mechanismus D wurde von *Kwart* für sterisch stark gehinderte Alkohole, wie z. B. Di-*t*-butylcarbinol, vorgeschlagen. Hier erfolgt die Protonenübertragung über eine Brücke, welche durch das Lösungsmittel gebildet wird [68].

Der negative Wert der polaren Reaktionskonstante  $\rho$  (ca.  $-1$ ) bedeutet, dass die Reaktion einen gewissen  $E_1$ -Charakter hat, d. h. dass die Spaltung der O—Cr-Bindung vor der Protonenübertragung erfolgen muss. Dies könnte die Abwesenheit der Basenkatalyse erklären. Natürlich ist es keine reine  $E_1$ -Reaktion, da ja der Isotopeneffekt mit diesem Mechanismus unvereinbar wäre.

In allen Fällen (A–D) liegt die Hybridisierung am Kohlenstoff im Übergangszustand zwischen  $sp^3$  und  $sp^2$ . Über das Ausmass der Umhybridisierung besteht keine einheitliche Auffassung. *Vavon* [69] beobachtete als erster, dass sterisch gehinderte Alkohole reaktiver

sind als die weniger gehinderten Epimeren. Dies wurde vorerst mit einem Angriff auf die entsprechend weniger gehinderte C—H-Bindung erklärt [70]. *Schreiber* und *Eschenmoser* [14, 29] fanden, dass Alkohole um so reaktiver sind, je mehr die sterischen Spannungen beim Übergang zum Keton abgebaut werden. Dementsprechend muss der Übergangszustand «spät», d. h. der Carbonylcharakter im Übergangszustand weitgehend entwickelt sein [71]. Diese Argumentation führt zur Schlussfolgerung, dass die Oxidation von Alkoholen, welche zu sterisch gespannten Ketonen führt, aus Gründen der Zunahme der sterischen Spannung verlangsamt ablaufen muss [31, 72, 73]. Es besteht also eine gewisse Analogie zur Solvolysereaktion, bei welcher ebenfalls eine Umhybridisierung von  $sp^3$  zu  $sp^2$  eintritt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend vom Spannungsaufbau beim Übergang zum Carbeniumion bestimmt wird [75]. Als typische gespannte Ketone werden z. B. Cyclobutanon und 7-Norbornanon angesehen. Nun wird aber Cyclobutanol schneller als Cyclopentanol oder Cyclohexanol oxidiert [74], und die Oxidation von 7-Norbornanol verläuft nur ca. 8 mal langsamer als diejenige vom 2-*exo*-Norbornanol [76]. Diese und weitere Beobachtungen führten zur Hypothese eines «frühen»,  $sp^3$ -artigen Übergangszustandes [13, 32].

Cyclobutanon ist jedoch bedeutend weniger gespannt als ursprünglich angenommen wurde. Die aus der Bildungsenthalpie bestimmte Spannungsenergie beträgt lediglich 24,5 kcal/mol; Cyclobutanol ist entgegen allen Erwartungen sogar stärker gespannt, nämlich um 25,1 kcal/mol [38]. Die Oxidationsgeschwindigkeit von Cyclobutanol spricht demzufolge nicht gegen einen ketonartigen Übergangszustand. Die erhöhte Spannung im Cyclobutanol muss auf 1,2- oder 1,3-Wechselwirkungen der Wasserstoff- und Hydroxy-Substituenten beruhen, welche bei der Oxidation zum Keton abgebaut werden. In Benzocyclobutenol (8) treten weniger Wechselwirkungen auf. 8 wird 5,5 mal langsamer oxidiert als Indanol (9) [77]. In 8 überwiegt der Aufbau der Ringspannung beim Übergang zum Keton, so dass im Vergleich mit 9 eine sterisch bedingte Geschwindigkeitsverzögerung eintritt.



Im Falle von 7-Norbornanon handelt es sich tatsächlich um ein stark gespanntes Keton. Die Bildungsenthalpie ist um ca. 8 kcal/mol weniger negativ als diejenige von 2-Norbornanon [78]. Der Reaktivitätsunterschied zwischen 7-Norbornanol und 2-*exo*-Norbornanol weist darauf hin, dass im Übergangszustand keine voll entwickelte Carbonylgruppe vorliegen kann.

Zwischen der relativen Stabilität ( $\Delta G_{eq}^0$ ) und der relativen Reaktivität  $\Delta \Delta G_0^\ddagger$  von epimeren Alkoholen besteht nach *Sicher* [71] eine lineare, freie Energiebeziehung von der Form

$$\Delta \Delta G_{eq}^0 = A \cdot RT \ln (k_a/k_e) = A \cdot \Delta \Delta G_{ox}^\ddagger$$

Sie drückt in quantitativer Form die bereits erwähnte Tatsache aus, dass bei epimeren Alkoholen das stärker gespannte Isomere stets schneller oxidiert wird als das schwächer gespannte. Die *Sichersche* Beziehung wurde von verschiedenen Autoren überprüft [79–82]. Sie ist mit einer mittleren Abweichung von 0,23 kcal/mol in  $\Delta\Delta G_{Ox}^\ddagger$  allgemein anwendbar, wenn für die Proportionalitätskonstante ein Wert von 0,8 eingesetzt wird [82]. Dies bedeutet, dass die sterischen Spannungen der Alkohole im Übergangszustand zu ca. 80% abgebaut sind. Die Energieverhältnisse lassen sich am Beispiel von Bicyclo[3.2.1]octanol wie folgt graphisch darstellen:

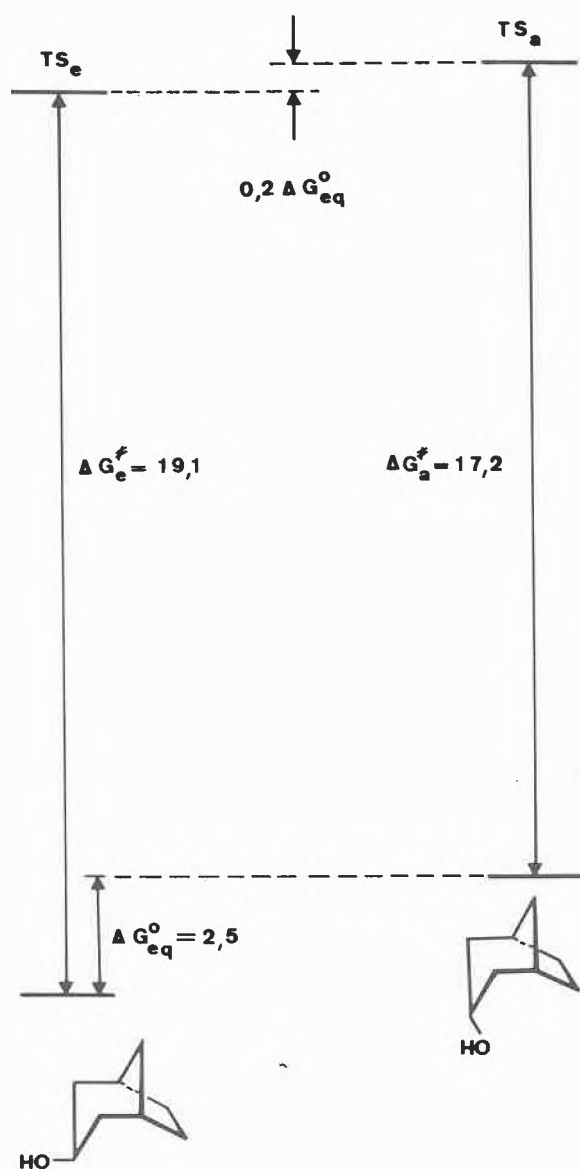


Abb. 2: Energiediagramm für die Oxidation von *exo*- und *endo*-Bicyclo[3.2.1]octanol [82].

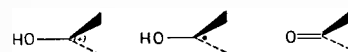
Der weitgehende Abbau der sterischen Spannungen im Alkohol und der nur teilweise Aufbau der Ketonspannung im Übergangszustand der Alkoholoxidation stehen in einem gewissen Widerspruch. Nach *Wilcox*

[80] lässt sich dieser lösen, wenn man annimmt, schon geringfügige Änderungen der Lage der OH-Gruppe führten zu einem starken Spannungsabfall. Nach dieser Hypothese wäre der reagierende Kohlenstoff im Übergangszustand immer noch  $sp^3$ -hybridisiert. Offen bleibt jedoch die Frage, in welchem Ausmass die Ketonspannung im Übergangszustand reflektiert wird.

Seit einiger Zeit werden zur Rationalisierung von sterischen Effekten empirische Computerberechnungen eingesetzt, die auf klassischen, mechanischen Modellen (*force-field*-Methode) beruhen [83, 84]. Die Methode erlaubt, mit verhältnismässig geringem Aufwand die sterische Spannung eines Moleküls zu berechnen. Damit sie auf Struktur-Reaktivitätsprobleme angewendet werden kann, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die Reaktionen müssen einer *iso*-entropischen Serie ( $\Delta S^\ddagger = \text{konstant}$ ) angehören, und
2. Es muss ein dem Übergangszustand strukturell und energetisch möglichst ähnliches Modell gefunden werden.

Die erste Voraussetzung ist bei der Oxidation von sterisch nicht allzu stark gehinderten Alkoholen erfüllt. Der mittlere Wert von  $\Delta S^\ddagger$  für eine Serie von 13 strukturell recht verschiedenen Alkoholen liegt bei  $-24 \pm 1$  cal/grad.mol [85]. *Richer* und *Hoa* [74b] bestimmten einen Mittelwert von  $-29,6$  für die Oxidation von 11 Cyclanolen unter etwas anderen Reaktionsbedingungen. Es kommen zwar Abweichungen vor, doch lässt sich kein eindeutiger Trend nachweisen. Für die zweite Voraussetzung ist es naheliegend, einen  $sp^2$ -hybridisierten Übergangszustand anzunehmen. Als Modell kommen die Carbonylverbindung, das Radikal und das Kation in Frage. Die Grösse von  $\rho^*$  ( $-1,0$ ) lässt sich mit dem Kation nicht vereinbaren. Das Keton ist dem Radikal vorzuziehen, weil sich die berechneten Bildungsenthalpien experimentell leicht überprüfen lassen.



Die heute allgemein zugänglichen Computerprogramme eignen sich vor allem für Kohlenwasserstoffe [86, 87]; deren Bildungsenthalpien können mit einem mittleren Fehler von ca. 1 kcal/mol reproduziert werden. Bei den Ketonen ist der Fehler schon wesentlich grösser [78, 88], und für Alkohole [89] liegen noch nicht genügend Daten vor, dass eine objektive Beurteilung möglich wäre. Um den Unsicherheiten in der Berechnung der sterischen Spannung der Alkohole aus dem Wege zu gehen, ist es notwendig, die OH-Gruppe für die Rechnungen durch eine Methylgruppe zu ersetzen [90, 91]. Dadurch wird zwar eine weitere Annäherung eingeführt, doch sind deren Konsequenzen einigermaßen überblickbar. Mit dem Kohlenwasserstoffmodell lässt sich zum Beispiel der Energieunterschied zwischen epimeren Alkoholen approximieren [91], wobei allerdings die Methylgruppe zu einer gewissen Überschätzung des Spannungsunterschiedes führt.

Wenn das Keton wirklich ein befriedigendes Modell für den Übergangszustand der Alkoholoxidation darstellt, so muss bei konstanter Aktivierungsentropie ein

Zusammenhang bestehen zwischen der Oxidationsgeschwindigkeit und der Spannungsdifferenz  $\Delta E_{sp}$  zwischen Keton und Alkohol bzw. Methylkohlenwasserstoff:

$$\log k_{rel} \sim E_{sp}(\text{C}=\text{O}) - E_{sp}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}\right) \sim \Delta E_{sp}$$

In der graphischen Darstellung (Abb. 3) sind die Oxidationsgeschwindigkeiten von 37 sekundären Alkoholen, gemessen relativ zu Cyclohexanol, gegen  $\Delta E_{sp}$  aufgetragen. Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt  $-0,3$ , der Korrelationskoeffizient  $0,92$  und die mittlere Abweichung  $0,37$ . Wenn man die verschiedenen Approximationen und Fehlerquellen in Betracht zieht, muss der Korrelationskoeffizient als verhältnismässig gut bezeichnet werden; ohne Zweifel heben sich die Fehler in den Berechnungen der Spannungsenergien zum Teil auf.

Die Korrelation umfasst einen Geschwindigkeitsbereich von  $1-15000$ , was einer Variation der Aktivierungsenthalpie von  $5,7$  kcal/mol entspricht. Innerhalb dieses Bereiches erlaubt sie die Voraussage von Oxidationsgeschwindigkeiten mit einem mittleren Fehler von ca. 2. Das Intervall von  $\Delta E_{sp}$  beträgt  $15$  kcal/mol. Daraus geht hervor, dass das Keton-Modell zu einer bedeutenden Überschätzung der sterischen Spannung im Übergangszustand führt. Während gemäss der *Sicherschen* Beziehung die Alkoholspannung nahezu abgebaut ist, wird die Carbonylspannung nur zu ca.  $\frac{1}{3}$  entwickelt. Das Keton ist daher kein ideales Modell für den Übergangszustand. Trotzdem lässt sich schliessen, dass dieser die Eigenschaften der Carbonylgruppe mindestens teilweise reflektiert.

Aus Abb. 3 geht hervor, dass drei Alkohole, nämlich Di-*tert*-butylcarbinol, 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanol und 2-Propanol aus der Korrelation herausfallen. Diese Abweichungen lassen

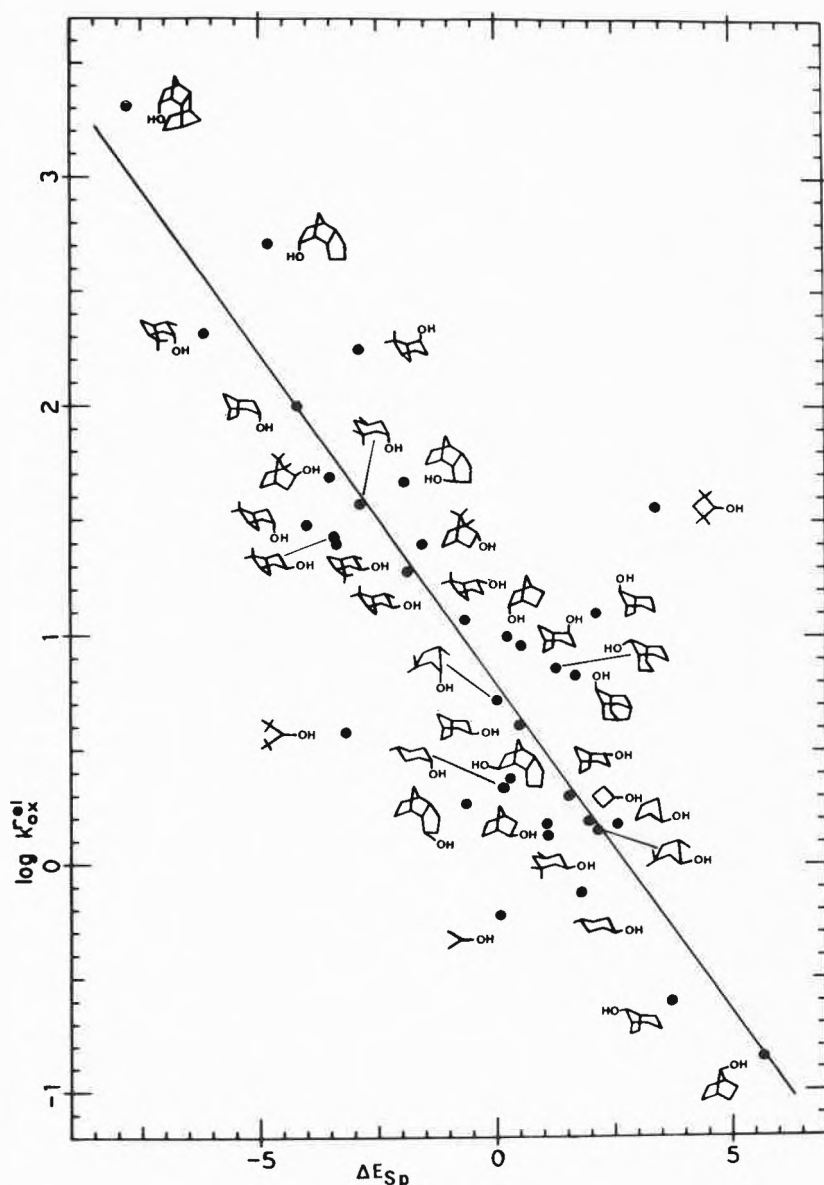


Abb. 3:  $\log k_{rel}$  als Funktion von  $\Delta E_{sp}$  [90]. Steigung der Regressionsgeraden  $-0,3$ ; Korrelationskoeffizient  $0,92$ ; mittlere Abweichung  $0,37$ .

sich begründen. Die Aktivierungsentropien der beiden ersten, sterisch stark gehinderten Alkohole weichen stark vom Mittelwert ab [82]; sie gehören nicht zur isoentropischen Serie, und daher kommt ihr Verhalten nicht überraschend. Bei 2-Propanol wirkt sich die Vernachlässigung der polaren Effekte aus. Korrigiert man die Geschwindigkeitskonstanten um die polaren Effekte, die sich aus der unterschiedlichen Alkylsubstitution der  $\alpha$ -Stellung ergeben, so fällt 2-Propanol nicht mehr aus der Korrelation [91].

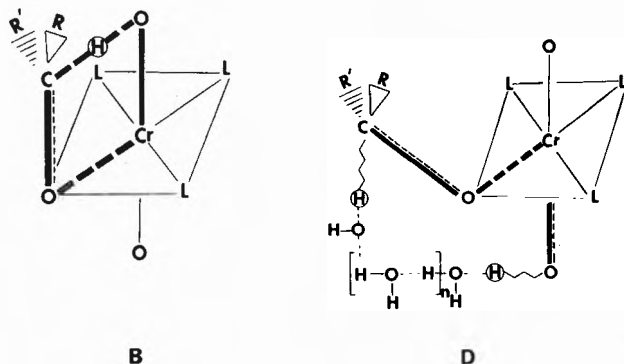


Abb. 4: Übergangszustand für den pericyclischen Mechanismus (B) und die Wasserstoffübertragung über Lösungsmittelmoleküle (Mechanismus [D]).

Eine Unterscheidung der Mechanismen A–D ist auf Grund der Korrelation unmöglich, da sie vom Standpunkt der Umhybridisierung als gleichwertig betrachtet werden können. Nach Kwart lassen sie sich jedoch mit der Temperaturabhängigkeit des kinetischen Isotopeneffekts unterscheiden [68, 92]. Bei sterisch ungehinderten Alkoholen wie Cyclohexanol, 1-Phenyläthanol und Benzhydrol beruht der Isotopeneffekt ausschliesslich auf dem Unterschied zwischen der Nullpunktsenergie der C–H und der C–D-Bindung, und die Arrhenius-Frequenzfaktoren sind praktisch identisch ( $A_H \sim A_D$ ). Diese Alkohole reagieren nach dem cyclisch-konzertierten Mechanismus B; der symmetrische Übergangszustand (Abb. 4) erlaubt eine pericyclische Elektronenübertragung. Bei sterisch stark gehinderten Alkoholen wie Di-*tert*-butylcarbinol unterscheiden sich  $A_H$  und  $A_D$  in signifikanter Weise, wobei  $A_H/A_D$  in Funktion der Säurekonzentration (0,12–5,9 M) von 0,067 bis 0,0023 variiert. Kwart interpretiert dies mit einem Tunneleffekt. Bei gehinderten Alkoholen kann der pericyclische Übergangszustand aus sterischen Gründen nicht erreicht werden. Die Wasserstoffübertragung auf den zweiten Liganden von Cr(VI) erfolgt nun über eine Kette von Lösungsmittel-Molekülen (Mechanismus D). Die Abweichung vom pericyclischen, symmetrischen Übergangszustand führt zu einem Tunneleffekt.

Kwart [68] schlug vor, alle stark gehinderten Alkohole müssten mit einem Tunneleffekt oxidiert werden. Das Herausfallen von Di-*tert*-butylcarbinol und Tetramethylcyclobutanol aus der Korrelation in Abb. 3

weist ebenfalls darauf hin, dass diese Verbindungen anders reagieren als ungehinderte Alkohole. Daraus lässt sich aber nicht der Schluss ziehen, die Reaktivität schwach gehinderter Alkohole werde ebenfalls durch Tunneleffekte bestimmt. Die Konstanz der Aktivierungsentropien lässt diese Interpretation nicht zu. Sie müsste ausserdem zu einem vollständigen Zusammenbruch der Korrelation zwischen  $\log k$  und  $\Delta E_{sp}$  führen.

#### Literaturverzeichnis

- 1 K. B. Wiberg: in «Oxidation in Organic Chemistry (Hrg. K. B. Wiberg), Part A, pp. 69–184, Academic Press, New York 1966.
- 2 R. Stewart: «Oxidation Mechanisms», pp. 33–76, W. Benjamin, New York 1964.
- 3 D. G. Lee: «Oxidations; Techniques and Applications in Organic Synthesis» (Hrg. R. L. Augustine), pp. 56–63, Marcel Dekker, New York (N.Y.) 1969.
- 4 D. Benson: «Mechanisms of Oxidation by Metal Ions», pp. 149–214, Elsevier, New York 1976.
- 5a N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. H. Elbel und C. L. Stevens: «Organic Chemistry», pp. 453, 628, Worth Publishers New York (1971);
- 5b J. B. Hendrickson, D. J. Cram und G. S. Hammond: «Organic Chemistry», p. 754, 3. Auflage, McGraw-Hill, New York 1970.
- 6 F. H. Westheimer: Chem. Rev. 45 (1949) 419.
- 7 F. H. Westheimer und A. Novick: J. Chem. Phys. 11 (1943) 506.
- 8 F. H. Westheimer und N. Nicolaidis: J. Amer. Chem. Soc. 71 (1949) 25.
- 9 H. Kwart und P. S. Francis: J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 4907.
- 10 R. Stewart und D. G. Lee: Can. J. Chem. 42 (1964) 439.
- 11 J. Roček und J. Krupicka: Chem. and Ind. (London) 1957, 1668, Chem. Listy 52, 1735 (1958); J. Roček: Coll. Czech. Chem. Comm. 25 (1960) 1052.
- 12 A. K. Awasthy, J. Roček und R. M. Moriarty: J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 5400.
- 13 D. G. Lee und M. Raptis: Tetrahedron 29 (1973) 1481.
- 14 J. Schreiber und A. Eschenmoser: Helv. 38 (1955) 1529.
- 15 E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison: «Conformational Analysis», Interscience Publishers, New York, N.Y., pp. 81–84, 271 (1966).
- 16 J. Y. P. Tong und E. L. King: J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 6180; J. Y. Tong: Inorg. Chem. 3 (1964) 1804.
- 17 M. L. Freedman: J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 2072.
- 18 J. R. Pladziewicz und J. H. Espenson: Inorg. Chem. 10 (1971) 634.
- 19 D. G. Lee und R. Stewart: J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 3051.
- 20 D. G. Lee, W. L. Downey und R. M. Maass: Can. J. Chem. 46 (1968) 441.
- 21 M. C. R. Symons: J. Chem. Soc. 1963, 4331.
- 22 U. Klänig und M. C. R. Symons: J. Chem. Soc., 1961, 3204; U. Klänig: Acta Chem. Scand. 11 (1957) 1313; 12 (1958) 576.
- 23 M. Cohen und F. H. Westheimer: J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 4387.
- 24 K.-H. Heckner, K. H. Grube und R. Landsberg: J. prakt. Chem. 313 (1971) 161.
- 25 R. M. Lanes und D. G. Lee: J. Chem. Ed. 45 (1968) 269.
- 26 K. B. Wiberg und H. Schäfer: J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 455; 91 (1969) 927.
- 27 K. B. Wiberg und S. K. Mukherjee: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 1884.

- 28 *E. Beckmann*: Ann. 250 (1889) 322.
- 29 *J. Roček, F.H. Westheimer, A. Eschenmoser, L. Moldovanyi und J. Schreiber*: Helv. 45 (1962) 2554.
- 30 *R. Baker und J.T. Mason*: J. Chem. Soc. (B), 1971, 988; Tetrahedron Letters 1969, 5013.
- 31 *H. Kwart*: Suomen Kemistilehti, A34 (1961) 173.
- 32 *D.G. Lee und R. Stewart*: J. Org. Chemistry, 32 (1967) 2868.
- 33 *J. Roček und J. Krupicka*: Coll. Czech. Chem. Comm. 23 (1958) 2068.
- 34 *W. Watanabe und F.H. Westheimer*: J. Chem. Phys. 17 (1949) 61.
- 35 *W.A. Mosher und F.C. Whitmore*: J. Amer. Chem. Soc. 70 (1948) 2544.
- 36a *J.J. Cawley und F.H. Westheimer*: J. Amer. Chem. Soc. 85; (1963) 1771;
- 36b *J. Hampton, A. Leo und F.H. Westheimer*: J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 306.
- 37 *P.M. Nave und W.S. Trahanovsky*: J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 4536; 92 (1970) 1120.
- 38 *J. Roček und A.E. Radkowsky*: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 7123; 90 (1968) 2986.
- 39a *J. Roček und A.E. Radkowsky*: J. Org. Chemistry 38 (1973) 89;
- 39b *K. Meyer und J. Roček*: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1972) 1209; *J. Roček und D.E. Aylward*: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 5452.
- 40 *M. Rahman und J. Roček*: J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 5462.
- 41 *J.H. Espenson*: J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 5101.
- 42 *W.A. Mosher und G.L. Driscoll*: J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 4189.
- 43 *G.A. Russell*: J. Chem. Ed. 36 (1956) 111.
- 44 *M. Müller, D. Kägi und A. Fürst*, IUPAC, 5<sup>th</sup> Internat. Symposium on the Chemistry of Natural Products, London 1968; Abstract, p. 354.
- 45 *K. Heusler und J. Kalvoda*: Angew. Chem. 76 (1964) 518.
- 46 *K.B. Wiberg und H. Schäfer*: J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 933.
- 47 *K.B. Wiberg und S.K. Mukherjee*: J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 2543.
- 48 *K.B. Wiberg und S.K. Mukherjee*: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 6647.
- 49 *F. Hasan und J. Roček*: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 6574; 94 (1972) 8946.
- 50 *F. Hasan und J. Roček*: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 534.
- 51 *F. Hasan und J. Roček*: J. Amer. Chem. Soc. 94 (1974) 9073, 8964; J. Org. Chemistry 39 (1974) 2612; *V. Srinivasan und J. Rotek*: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 127.
- 52 *F. Hasan und J. Roček*: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 1444.
- 53 *M. Krumpolc und J. Roček*: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 872.
- 54 *M. Rahman und J. Roček*: J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 5455.
- 55 *M.P. Doyle, R.J. Swedo und J. Roček*: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 8352; 92 (1970) 7599.
- 56 *A.M. Martinez, G.E. Cushmac und J. Roček*: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 6502.
- 57 *J. Roček und A.E. Radkowsky*: Tetrahedron Letters 1968, 2835.
- 58 *R. Stewart und F. Banoo*: Can. J. Chemistry, 47 (1969) 3207.
- 59 *W.F. Sager*: J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 4970; *J. Roček*: Coll. Czech. Chem. Comm. 23 (1958) 833.
- 60 *D.G. Lee und D.T. Johnson*: Can. J. Chemistry 43 (1965) 1952.
- 61 *K.B. Wiberg und P.A. Lapse*: J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 2612.
- 62 *K.B. Wiberg und G. Szeimies*: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 1889.
- 63 *J.C. Richer und J.M. Hachey*: Can. J. Chemistry 52 (1974) 2475.
- 64 *A. Leo und F.H. Westheimer*: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 4383.
- 65 *B.W. Farnum, S.A. Farnum und W.A. Mosher*: Proc. N. Dak. Acad. Sci. 20 (1966) 79.
- 66 *F.H. Westheimer und Y.W. Chang*: J. Phys. Chemistry 63 (1959) 438.
- 67 *T.-Y. Peng und J. Roček*: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 1026.
- 68 *H. Kwart und J.H. Nickle*: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 2881.
- 69 *M.G. Vavon*: Bull. Soc. Chim. France 1939, 937; *M.G. Vavon und C. Zaremba*: Bull. Soc. Chim. France 1931, 1853; *M.G. Vavon und B. Jakubowicz*: Bull. Soc. Chim. France 1933, 581.
- 70 *D.H.R. Barton*: Experientia 6 (1950) 316; J. Chem. Soc. 1953, 1027.
- 71 *F. Sipos, J. Krupicka, M. Tichy und J. Sicher*: Coll. Czech. Chem. Commun. 27 (1962) 2079.
- 72 *H. Kwart und P.S. Francis*: J. Amer. Chem. Soc. 81 (1959) 2116.
- 73 *H.C. Brown, R.S. Fletcher und R.B. Johannesen*: J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 212; *H.C. Brown*: J. Chem. Soc. 1958, 1248; *H.C. Brown und V. Ichikawa*: Tetrahedron 1 (1957) 226.
- 74 *H.G. Kuivila und W.J. Becker*: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 5329; *J.C. Richer und N.T.T. Hoa*: Can. J. Chemistry 47 (1969) 2479.
- 75 *C.S. Foote*: J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 1853; *P.v.R. Schleyer*: J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 1854, 1856.
- 76 *H. Kwart*: Chem. Ind. (London) 1962, 610.
- 77 *P. Müller*: Helv. 54 (1971) 2000; 53 (1970) 1869.
- 78 *P. Müller und W.V. Steele*: unveröffentlicht.
- 79 *J.C. Richer, L.A. Pilato und E.L. Eliel*: Chemistry and Ind. 1961, 2001; *E.L. Eliel, S.H. Schroeter, T.J. Brett, F.J. Biros und J.C. Richer*: J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 3327.
- 80 *C.F. Wilcox, jr., M. Sexton und M.F. Wilcox*: J. Org. Chemistry 28 (1963) 1079.
- 81 *J.C. Richer und C. Gilardeau*: Canad. J. Chemistry 43 (1965) 538.
- 82 *P. Müller und J.C. Perlberger*: Helv. 59 (1976) 2335.
- 83 *R.C. Bingham und P.v.R. Schleyer*: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1971) 7121; *J.L. Fry, E.M. Engler und P.v.R. Schleyer*: J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 4628; *W. Parker, R.L. Tranter, C.I.F. Watt, L.W.K. Chang und P.v.R. Schleyer*: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 7121.
- 84 *D.F. de Tar*: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 1254, 1255; *D.F. de Tar und C.J. Tenpas*: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 4567.
- 85 *P. Müller und J.C. Perlberger*: Helv. 57 (1974) 1943.
- 86 *N.L. Allinger, M.T. Tribble, M.A. Miller und D.H. Wertz*: J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 1637; *D.H. Wertz und N.L. Allinger*: Tetrahedron 30 (1974) 1579.
- 87 *J.D. Andose und K. Mislow*: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 2168; *E.M. Engler, J.D. Andose und P.v.R. Schleyer*: J. Amer. Chem. Soc. 85 (1973) 8003.
- 88 *N.L. Allinger, M.T. Tribble und M.A. Miller*: Tetrahedron 28 (1972) 1173.
- 89 *N.L. Allinger und D.Y. Chung*: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 6798.
- 90 *J.C. Perlberger*: Diss. Universität Genf, 1976.
- 91 *P. Müller und J.C. Perlberger*: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 6862; *P. Müller und J.C. Perlberger*: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 8407.
- 92 *H. Kwart und J.H. Nickle*: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 7572; 95 (1973) 3394, 6511.

## 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.

### Phosphor-Betaine als Wittig-Zwischenstufen: Es gibt sie doch!\*

Herrn Professor Dres. mult. G. Wittig anlässlich seines 80. Geburtstages (16. Juni 1977) mit vielen guten Wünschen gewidmet.

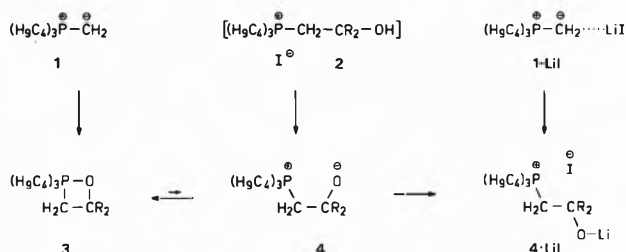
Manfred Schlosser\*\*, Huynh Ba Tuong und Claudio Tarchini

Institut de Chimie organique, Université de Lausanne

#### Summary

Trialkyl(aryl)phosphonio-alkylids can combine with carbonyl compounds to afford zwitterionic "phosphorus betaines" as detectable intermediates of the Wittig reaction, provided however that the negative charge residing at the oxygen atom is substantially reduced by binding to a lithium cation or by resonance delocalization into an adjacent carbonyl group.

Bei der Metallierung von Tributyl-methyl-phosphonium-jodid mit *s*-Butyllithium in Tetrahydrofuran entsteht ein mittels Phosphorresonanz ( $\delta = +29$  [1]) identifizierbares Ylid, das vermutlich mit Lithiumjodid assoziiert ist (**1**·LiI). Nach Zugabe von Benzophenon bei  $-30^\circ\text{C}$  verschiebt sich das Signal geringfügig ins tiefere Feld ( $\delta = +34$  [1]) und spricht somit für das Auftreten eines ringoffenen Adduktes («Phosphor-Betain»), das wohl in Form eines LiI-Assoziates (**4**·LiI) vorliegt. Bei Raumtemperatur zerfällt die Zwischenstufe binnen einiger Stunden zu Tributylphosphinoxid ( $\delta = +45$  [1]) und 1,1-Diphenyl-äthylen [2]. Die gleichen Zwischen- und Endprodukte werden beobachtet, wenn man das Tributyl-(2-hydroxy-2,2-diphenyl-äthyl)-phosphonium-jodid (**2**, Fp.  $90-92^\circ\text{C}$ ) mit Butyllithium behandelt oder das Oxaphosphetan **3** ( $\delta = -68$  [1]; aus «salzfreiem» Tributylphosphonio-methylid [3] und Benzophenon oder aus **2**, Trimethylsilylmethylkalium und Benzophenon gewonnen) mit einer Lösung von Lithiumjodid in Tetrahydrofuran versetzt.



Damit gelang es erstmals, ringoffene Ylid/Carbonyl-Addukte spektroskopisch aufzuspüren. Gestützt auf ähnliche Ergebnisse mit anderen Carbonyl-Komponenten (Formaldehyd, Pivalaldehyd), wagen wir zu

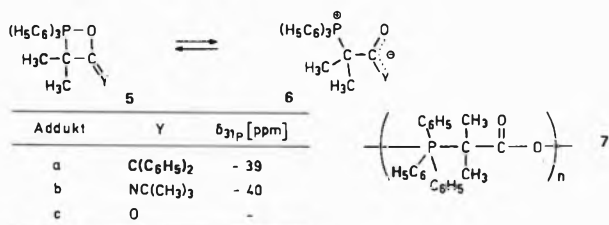
verallgemeinern: Die fassbaren, obschon thermolabilen Zwischenstufen besitzen gewöhnlich Betain-Struktur, sofern assoziationsfähige Lithium-Salze zugegen sind. Die von Triphenylphosphonio-Yliden abgeleiteten Addukte sollten hier keine Ausnahme bilden, da ja die stationären Reste am Phosphor (Butyl, Phenyl etc.) das reaktive Verhalten zwar graduell, aber nicht grundsätzlich ändern. Lediglich ihrer Schwerlöslichkeit wegen haben sie sich bislang der Beobachtung entzogen. Ferner sind betain-artige Strukturen bereits nachgewiesen [4] für die Zwischenprodukte der Horner-Variante, die von metallierten Phosphinoxiden («PO-Yliden») ausgeht. Sobald jedoch eine Wittig-Reaktion ohne Mitwirkung eines Metalls abgewickelt wird, markieren regelmässig Oxaphosphetane [5] den «Zwischenhalt»\*\*\*.

Welche Rolle spielt nun das Lithium-Salz? Wir veranschlagen für die Ringöffnung des Oxaphosphetans (**3**) zum «salzfreien» Betain (**4**) einen Aufwand im Bereich von 10 kcal/mol [6]. Dieser Verlust kann mehr als aufgewogen werden durch die Vereinigung eines Lithium-Kations mit dem Oxid-Ion in **4** zu einem Derivat **4**·LiI mit der Bindungsbeziehung eines Lithiumalkoholat-Kontaktpaares [7]. Die Rückreaktion, also die Dissoziation von **4**·LiI zu **4**, ist energetisch sehr ungünstig und läuft entsprechend langsam ab. Oxaphosphetan **3** und Betain-Abkömmling **4**·LiI, bei  $-30^\circ$  gemischt, vermögen sich nicht ineinander umzuwandeln und zeigen deshalb nebeneinander die ihnen eigenen Phosphorresonanz-Signale. Die Dissoziation **4**·LiI zu **4** ist ferner unerlässlich, wenn man die Wittig-Reaktion bis zu Ende führen will. Dazu sind bei **4**·LiI (R = Phenyl) lange Reaktionszeiten bei  $25^\circ\text{C}$  nötig, in anderen Fällen (R = Alkyl) ausserdem hohe Temperaturen; es sei denn, man lockt durch Kalium-*t*-butanolat-Zusatz [8] das Lithium vom Betain-Sauerstoff weg. Oxaphosphetane **3** (R = H, Alkyl, Aryl), vom Salz befreit oder in salzfreiem Medium erzeugt, zerfallen bereits um  $0^\circ$  rasch zu Tributylphosphinoxid und Alken [9].

\* Eingegangen am 22. April 1977. Diese Arbeit fand Unterstützung seitens des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

\*\* Prof. Dr. M. Schlosser, Institut de chimie organique de l'Université, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne.

\*\*\* Sterische Einflüsse können Abweichungen von der Norm bedingen: das Addukt aus Triphenylphosphonomethylid und Pivalaldehyd liegt in Tetrahydrofuran hauptsächlich in der Oxaphosphetan-Ringstruktur vor, selbst wenn ein grosser Überschuss an Lithiumjodid zugegen ist.



Müssen wir umgekehrt nun folgern, Ylid/Carbonyl-Addukte bevorzugten immer und überall die Oxaphosphetan-Form, solange kein Lithium-Salz im Spiel ist? Wir haben Triphenylphosphonio-isopropylid an Diphenylketen [10], *t*-Butyl-isocyanat und Carbondioxid angelagert und die Struktur dieser Produkte untersucht. Die Möglichkeit zur mesomeren Ladungsausbreitung sollte einen Anreiz bieten zur Einstellung der zwitterionischen Form (Phosphonio-enolat, -amidat bzw. -carboxylat **6**). In Wirklichkeit beobachtet man jedoch in den ersten beiden Fällen Signale ( $\delta = -39$  bzw.  $-40$  ppm), die den Oxaphosphetanen **5a** und **5b** zuzuordnen sind [12]. Das Carbondioxid-Addukt ist hingegen unlöslich. Eine cyclisch-oligomere oder polymere Struktur **7** muss demnach in Betracht gezogen werden. Laut Infrarotspektrum ( $\tilde{\nu}_{COO^-}$  1630 und 1320  $cm^{-1}$ ; Nujol) dürfte es sich jedoch tatsächlich um das Phosphonio-carboxylat **6c** handeln.

Die in der Titelzeile getroffene Aussage lässt sich jetzt genauer formulieren: Phosphor-Betaine können durchaus aus Trialkyl- oder Triphenylphosphonio-alkylden und Carbonyl-Verbindungen als beobachtbare Zwischenstufen entstehen, aber nur dann, wenn die negative Ladung am Sauerstoff durch Kombination mit einem Lithium-Kation oder durch wirkungsvolle Delocalisation beansprucht und somit stabilisiert wird.

#### Literaturverzeichnis

- 1 Bruker, 90-HX, 36.43 MHz, 2000 Durchläufe, keine H-Kopplung; bei  $-30^\circ C$  aufgezeichnet; Triphenylphosphin als innerer Standard; chemische Verschiebungen durch Hinzuzählen von  $-6$  ppm auf 65-proz.  $H_3PO_4$  als Nullmarke umgerechnet. Verschiebungen nach niederem Feld zählen als positiv, nach höherem als negativ.
- 2 Carbonylolefinierungen mit Trialkylphosphonio-Yliden: A. W. Johnson und R. B. LaCount: *Tetrahedron* 9 (1960) 130; S. Trippett und D. M. Walker: *J. Chem. Soc. (London)* 1961, 1266; G. Wittig, H. D. Weigmann und M. Schlosser: *Chem. Ber.* 94 (1976) 676.
- 3 R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger: *Justus Liebigs Ann. Chem.* 739 (1970) 211.
- 4 M. Schlosser, A. Piskala, C. Tarchini und Huynh Ba Tuong: *Chimia* 29 (1975) 341.
- 5 E. Vedejs und K. A. J. Snoble: *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 5778 sowie unveröffentlichte Ergebnisse; siehe auch [4].
- 6 Beim Übergang von **3** nach **4** wird der PO-Abstand von ungefähr 1,6 Å (R. D. Spratley, W. C. Hamilton und J. Ladell: *J. Amer. Chem. Soc.* 89 [1967] 2272 und dortige Zitate) auf ungefähr 2,9 Å (*gauche*-Konformation) geweitet. Die dann noch verbleibende elektrostatische Anziehung bewerten wir grob mit 30 kcal/mol; die PO-Bindungsstärke in einem Alkoxyphosphoran schätzen wir auf 60 kcal/mol; die Ringspannungenergie von **3** vermuten wir in der Nähe von 20 kcal/mol.
- 7 Eine genaue Betrachtung hätte zu berücksichtigen:
  - a) Das Lithiumjodid ist in Tetrahydrofuran nur teilweise, nicht vollständig in solvens-getrennte Ionenpaare übergeführt oder zu freien Ionen dissoziiert;
  - b) Die Solvathüllen eines Lithiumalkoholat-Kontaktpaares und eines Lithium-Ions sind verschieden (vermutlich 3 bzw. 4 Tetrahydrofuran-Molekeln in der innersten Koordinationssphäre);
  - c) Lithiumalkoholate können sich zu Aggregaten zusammenschließen (V. A. Bessonov, P. P. Alikhanov, E. N. Guryanova, A. P. Simonov, I. O. Shapiro, E. A. Yakovleva und A. I. Schatenstein: *Zhur. Obshch. Khim.* 37 [1967] 109; V. Halaska, L. Lochmann und D. Lim: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 33 [1968] 3245).
- 8 M. Schlosser und K. F. Christmann: *Angew. Chem.* 76 (1964) 683; *Angew. Chem. internat. Edit.* 3 (1964) 636; M. Schlosser und K. F. Christmann: *Justus Liebigs Ann. Chem.* 708 (1967) 708.
- 9 Huynh Ba Tuong: Dissertation, Universität Lausanne 1976; H. J. Bestmann: unveröffentlicht.
- 10 G. Wittig und A. Haag: (*Chem. Ber.* 96 [1963] 1535) haben bereits früher das Addukt **5b** hergestellt (Schmp. 139–140° Zers.) und ein Phosphorresonanzsignal bei  $-36$  ppm (in  $CHCl_3$ ) gefunden. Sie zogen sowohl die cyclische wie auch die ringoffene Struktur (**5b** bzw. **6b**) in Erwägung. Eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Form war jedoch nicht möglich, weil damals die chemische Verschiebung des Pentaphenylphosphors ( $\delta = -89$  ppm [11]) oder anderer Abkömmlinge des fünfbindigen Phosphors noch nicht bekannt war.
- 11 M. Schlosser, T. Kadibelban und G. Steinhoff: *Justus Liebigs Ann. Chem.* 743 (1971) 25.
- 12 Freilich liegt die Absorption bei deutlich tieferem Feld als jene von typischen Oxaphosphetanen ( $\delta = -50$  bis  $-60$  ppm). Wir deuten dieses abweichende Verhalten mit zunehmender Polarisierung und Schwächung der P–O-Bindung.

## Complexes with macrocyclic ligands, VIII [1].

### Stability of the Cu(II) complexes with 1,4,7-triazacyclodecane and 1,5,9-triazacyclododecane\*

Theodor J. Riedo and Thomas A. Kaden\*\*

Institute of Inorganic Chemistry, University of Basel, Switzerland

#### Abstract

The potentiometric and spectrophotometric study of the complexation of the title compounds (L) with Cu(II) has shown that  $CuL^{2+}$ ,  $CuL_2^{2+}$  and  $(CuLOH)_2^{2+}$  are the species present in solution.

Their stability constants at  $25^\circ C$  and  $I = 0.5$  and their spectral properties are given in Table 1 and 2, respectively. The results of both techniques indicate that all three amino groups of the ligand are involved in bonding, which is possible only if facial co-ordination in octahedral geometry occurs.

Often classical techniques cannot be used to measure the stability of macrocyclic complexes because of the slow reaction with which the equilibrium is attained [2]. However, the stoichiometry and stability of transition metal ions with such ligands have been determined by special techniques, for example through competition with cyanide [3] or from their rate of formation and dissociation [4, 5]. From these equilibrium and calorimetric studies the "macrocyclic effect" was postulated [3, 6]. It was therefore interesting to investigate other ligands with smaller ring size such as the cyclic triamines 1,4,7-triazacyclodecane ([10]aneN<sub>3</sub>) and 1,5,9-triazacyclododecane ([12]aneN<sub>3</sub>). These react with Cu<sup>2+</sup> fairly rapidly, probably because they are not able to surround the metal ion like the tetraazamacrocycles. The publication of two papers related to the co-ordination ability of cyclic triamines [7, 8] induced us to present our own results, which on one side supplement previous observations, but on the other side also include several important differences.

### Experimental part

The cyclic triamines [10]aneN<sub>3</sub> and [12]aneN<sub>3</sub> were synthesized by a combination of the methods described by [9, 10] and were characterized by their melting points, NMR spectra and analysis: [10]aneN<sub>3</sub> · 3HBr, mp 240–241 (242–243 [10]); NMR (D<sub>2</sub>O) 2.08 (p), 3.16 (s), 3.37 (t); C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> found C 21.81, H 5.33, N 10.86%, calc. C 21.78, H 5.22, N 10.89%. [12]aneN<sub>3</sub> · 3HBr, mp 266–267 (267.5–268.5 [10]); NMR (D<sub>2</sub>O) 2.25 (p), 3.40 (t); C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> found C 25.88, H 5.98, N 9.88, calc. C 26.11, H 5.84, N 10.15%.

The equilibria were followed by titrating solutions of 5.10<sup>-4</sup> to 3.10<sup>-3</sup> M ligand and 0, 0.18, 0.45 and 0.9 equivalent Cu<sup>2+</sup> with standard sodium hydroxide (Titrisol Merck) at 25 ± 0.1 °C and *I* = 0.5 (KNO<sub>3</sub>) under nitrogen. pH values were measured with a Metrohm Compensator E388 and a Metrohm glass electrode standardized against Metrohm buffers of pH 4.00 and 7.00.

From the titration curves of the two ligands it was apparent that the p*K*<sub>H,1</sub> values were too high to be determined potentiometrically. Extraction experiments with CHCl<sub>3</sub> and NMR shift measurements were therefore undertaken in order to determine p*K*<sub>H,1</sub>. The partition coefficient of [10]aneN<sub>3</sub> and [12]aneN<sub>3</sub> between water and CHCl<sub>3</sub> was found to be linearly dependent on the pH up to 12 at *I* = 0.5, which indicates that p*K*<sub>H,1</sub> > 12. For the NMR measurements in 10<sup>-3</sup> to 5 M NaOH dioxane was used as an internal standard. The shift of the α-CH<sub>2</sub> methylene groups was followed from pH 11 up to 5 M NaOH without control of the ionic strength. The pH meter readings between 11 and 13 were corrected for the alkali error according to the indication of the manufacturer.

Assuming that the shifts at pH 11 and in 5 M NaOH correspond to those of the monoprotonated (δ<sub>HL</sub>) and deprotonated (δ<sub>L</sub>) species respectively, the p*K*<sub>H,1</sub> was calculated from the shifts at intermediate pH values with (1). For [10]aneN<sub>3</sub> values of 12.8

$$pK_{H,1} = pH + \log[(\delta_L - \delta)/(\delta - \delta_{HL})] \quad (1)$$

(from pH = 12.44) and 12.7 (from pH = 12.85), whereas for [12]aneN<sub>3</sub> 13.1 (from pH = 12.66) and 13.0 (from pH = 12.97) were obtained. The spectrophotometric titrations of the Cu<sup>2+</sup> complexes were recorded on a Cary 118 spectrophotometer, in the cell compartment of which a 1 cm cuvette equipped with a

magnetic stirrer, a pH microelectrode Metrohm X and an Agla micrometer syringe were introduced [11]. The ligand concentration was 1.0 – 1.25 · 10<sup>-3</sup> M with 0.45 or 0.9 equivalent of Cu<sup>2+</sup>.

### Results and discussion

The pH titrations of the two ligands show that the protonation of the cyclic triamines takes place stepwise (Fig. 1). The acid dissociation constants calculated from the potentiometric and NMR measurements are given in Table 1. The p*K*<sub>H,1</sub> values of the two cyclic amines are higher than one would expect. However, inspection of structural models indicates that the monoprotonated species can adopt a conformation which allows the interaction of all three nitrogen lone pairs with the proton at once. Through internal hydrogen bonds the proton is therefore more strongly bound than in an open chain triamine. Our p*K*<sub>H,1</sub> values contrast with that measured potentiometrically for the analogue amine [9]aneN<sub>3</sub> [8]. The authors probably did not realize that the p*K*<sub>H,1</sub> was too high to be determined by a pH titration.

In the presence of one equivalent of Cu<sup>2+</sup> up to four protons are released upon complexation (Fig. 1), indi-

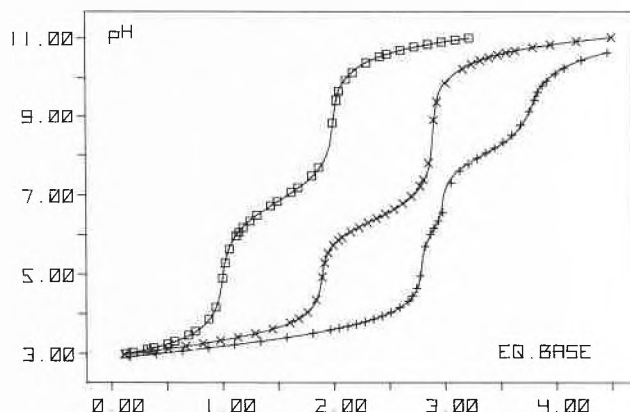


Fig. 1: Titration curves of 10<sup>-3</sup> M [10]aneN<sub>3</sub> in the presence of 0 (□), 0.45 (×) and 0.9 (+) equivalent Cu<sup>2+</sup>. — calculated curves with the constants given in Table 1.

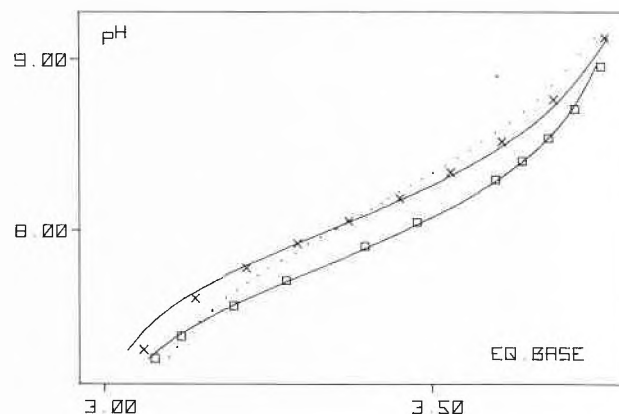


Fig. 2: Titration curves of 10<sup>-3</sup> M (×) and 3.4 · 10<sup>-3</sup> M (□) [10]aneN<sub>3</sub> with 0.9 equivalent Cu<sup>2+</sup> between 3 and 4 equivalent base. — calculated curves with the constants of Table 1, taking into account the dimeric species (CuLOH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>; ... calculated curve with CuLOH<sup>+</sup> for 10<sup>-3</sup> M [10]aneN<sub>3</sub>.

\* Received April 23, 1977

\*\* Prof. Dr. Th. Kaden, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel.

cating that besides  $\text{CuL}^{2+}$  a hydrolyzed species is formed. In addition it was evident from titrations with excess of ligand that  $\text{CuL}_2^{2+}$  also exists in solution. In a first attempt  $\text{CuL}^{2+}$ ,  $\text{CuL}_2^{2+}$  and  $\text{CuLOH}^+$  were used to calculate the titration curves. For this a new version of the program Variat [12] based on Marquardt's non-linear curve fitting procedure [13] was used. For both ligands the fit was excellent, except for the region where  $\text{CuLOH}^+$  was present. There the calculated curve was steeper than the experimental one and the apparent hydrolysis constant was concentration dependent (Fig. 2). Both observations point at the presence of a dimeric species  $(\text{CuLOH})_2^{2+}$ . Introduction of this complex instead of  $\text{CuLOH}^+$  into our calculation gives a satisfactory fit of all titration curves (Fig. 1 and 2). The computed constants  $K_1$  (2),  $K_2$  (3) and  $K_3$  (4), also given

$$K_1 = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{L}] / [\text{CuL}^{2+}] \quad (2)$$

$$K_2 = [\text{CuL}^{2+}] \cdot [\text{L}] / [\text{CuL}_2^{2+}] \quad (3)$$

$$K_3 = [\text{CuL}^{2+}]^2 \cdot [\text{OH}^-] / [(\text{CuLOH})_2^{2+}] \quad (4)$$

in Table 1, are weighted mean values with standard deviations obtained from different curves.

Table 1:  $\text{p}K_{\text{H}}$  values and stability constants of [10]ane $\text{N}_3$  and [12]ane $\text{N}_3$  with  $\text{Cu}^{2+}$  at 25°C and  $I = 0.5$  ( $\text{KNO}_3$ ).

	[10]ane $\text{N}_3$	[12]ane $\text{N}_3$
$\text{p}K_{\text{H},1}$	12.75	13.15
$\text{p}K_{\text{H},2}$	$6.86 \pm 0.02$	$7.97 \pm 0.03$
$\text{p}K_1$	$16.14 \pm 0.09$	$13.16 \pm 0.02$
$\text{p}K_2$	$10.26 \pm 0.03$	$7.68 \pm 0.04$
$\text{p}K_3$	$14.52 \pm 0.09$	$13.23 \pm 0.08$

With the stability constants of Table 1 the spectra of each species were calculated from the spectrophotometric titrations by using the computer program Spana [11]. The absorption maxima and molar absorptivities of  $\text{CuL}^{2+}$ ,  $\text{CuL}_2^{2+}$  and  $(\text{CuLOH})_2^{2+}$  are presented in Table 2.

Table 2: Absorption maxima and molar absorptivities of the  $\text{Cu}^{2+}$  complexes with [10]ane $\text{N}_3$  and [12]ane $\text{N}_3$

	[10]ane $\text{N}_3$	[12]ane $\text{N}_3$
$\text{CuL}^{2+}$	659 nm ( $66 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	689 nm ( $138 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
$\text{CuL}_2^{2+}$	622 nm ( $45 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	662 nm ( $185 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
$(\text{CuLOH})_2^{2+}$	629 nm ( $194 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	649 nm ( $285 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )

The results of Zompa et al. [7, 8] on the complexation of cyclic triamines with  $\text{Cu}^{2+}$  significantly differ from ours not only in regard to the values of the equilibrium constants but also in regard to the species chosen to explain the titration curves. The main reason for the discrepancy in  $\text{p}K_1$  probably lies in the different values of  $\text{p}K_{\text{H},1}$  (vide supra). The species used by the authors to explain the titration curves were  $\text{CuL}^{2+}$  in the case of [10]ane $\text{N}_3$  and [12]ane $\text{N}_3$  [7] and  $\text{CuL}^{2+}$  and  $\text{CuLOH}^+$  in the case of [9]ane $\text{N}_3$  [8]. No indication of

dimeric hydroxo species or 1:2 complexes was given, although a few crystalline compounds of the latter type were prepared.

The ring size of the ligands here described is too small to completely encompass the metal ion. One can therefore ask whether all three amino groups of the ligand are involved in co-ordination. Is this the case, then facial co-ordination either in octahedral or tetrahedral geometry can occur. The stability constants of the 1:1 complexes with [10]ane $\text{N}_3$  and [12]ane $\text{N}_3$  are between those of dien ( $\text{p}K_1 = 16.0$  [14]) and of en ( $\text{p}K_1 = 10.76$  [15]) and are comparable to those found for triamines such as cis,cis-1,3,5-triaminocyclohexane ( $\text{p}K_1 = 10.6$  [16]) or 1,2,3-triaminopropane ( $\text{p}K_1 = 11.1$  [17]), which are known to bind with facial arrangement of their nitrogen atoms. The ease with which 1:2 complexes are formed by the cyclic triamines is also indicative for facial co-ordination, since dien only gives a much weaker complex ( $\text{p}K_2 = 5.3$  [14]). The question whether facial arrangement takes place in an octahedral or tetrahedral ligand field can be answered from the spectral properties of the complexes (Table 2). Tetrahedrally coordinated  $\text{Cu}^{2+}$  generally exhibits one absorption band between 1100 and 1250 nm, whereas tetragonally or trigonally distorted octahedral complexes absorb between 500 and 850 nm [18]. The absorption of the 1:1 complexes at 659 and 689 nm and of the 1:2 complexes at 622 and 662 nm clearly indicate pseudo-octahedral coordination geometry.

## References

- 1 L. Hertli and Th. A. Kaden: *Chimia* 29 (1975) 304.
- 2 D. K. Cabbiness and D. W. Margerum: *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 2151; *Th. Kaden: Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 617; *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2307; R. Buxtorf and Th. Kaden: *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1035; W. Steinmann and Th. A. Kaden: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1358.
- 3 F. P. Hinz and D. W. Margerum: *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2941.
- 4 M. Kodama and E. Kimura: *J. Chem. Soc. Dalton* (1976) 116.
- 5 L. Hertli and Th. A. Kaden: *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1329.
- 6 D. Cabbiness and D. W. Margerum: *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 6540.
- 7 M. DeRonde, D. Driscoll, R. Yang and L. J. Zompa: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11 (1975) 521.
- 8 R. Yang and L. J. Zompa: *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1499.
- 9 J. E. Richman and T. J. Atkins: *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 2268.
- 10 H. Koyama and T. Yoshino: *Bull. Chem. Soc. Japan* 45 (1972) 481.
- 11 A. Zuberbühler and Th. A. Kaden: to be published.
- 12 Th. Kaden and A. Zuberbühler: *Talanta* 18 (1971) 61.
- 13 D. W. Marquardt: *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11 (1963) 431.
- 14 G. Schwarzenbach and J. E. Prue: *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 985.
- 15 F. Basolo and R. K. Murmann: *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5234.
- 16 R. F. Childers, R. A. Wentworth and L. J. Zompa: *Inorg. Chem.* 10 (1971) 302.
- 17 I. G. Sayce: *Talanta* 15 (1968) 1397.
- 18 A. B. P. Lever: «*Inorganic electronic spectroscopy*», Elsevier, Amsterdam, 1968, p. 335.

## X-ray Induced Photo-electron Spectrometric Evidence for Heavy Metal Adsorption by Molybdenum Disulfide from Aqueous Solution\*

P. U. Wolf, P. W. Schindler\*\*, H. Berthou and C. K. Jørgensen\*\*\*

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, Universität Bern; and Département de Chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève.

### Abstract

The adsorption of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II) and Pb(II) aquo ions, and of  $\text{PdenCl}_2$ , on the surface of  $\text{MoS}_2$  is studied through the photo-electron spectra. If  $\text{MoS}_2$  has been immersed in pure or alkaline water, a mono-molecular oxide layer is formed, which seems to attach at least cobalt, nickel and lead.

$\text{MoS}_2$  is a stoichiometric compound with many properties in common with graphite, such as lubrication related to the lamellar structure, and the formation of intercalate molecular adducts. Recent measurements [1] of the adsorption on  $\text{MoS}_2$  of metal ions in aqueous solution show a pH dependence very similar to the one found with oxide surfaces [2]. Water adsorption isotherms, and calculated isosteric heats of adsorption, indicate that the surface of the  $\text{MoS}_2$  used in our experiments was partially oxidized [3]. In spite of well-known limitations of photo-electron spectra [4, 5] for analytical purposes [6, 7] it looked attractive to study selected samples by this technique.

When our  $\text{MoS}_2$  (BDH) is treated by hydrogen at  $380^\circ\text{C}$  and cooled, it has a highly reproducible spectrum given in Table 1. The sulphur signals may be compared with crystalline  $\text{S}_8$  [8]  $I(\text{S}2s) = 233.35$  eV and  $I(\text{S}2p) = 170.1$  &  $168.95$  eV, 1.3 eV higher than our sulphide. The inner shells of molybdenum show  $I$  some 3 eV below solid molybdates [4] and Haber [9] studying various reduced oxides recognized a shift 1.5 and 3.3 eV, respectively, toward lower  $I$  values, when monomeric Mo(IV) and another species with short Mo-Mo distances is formed from Mo(VI). We do not here discuss the valence region in detail, though it is interesting to note the lowest  $I = 7.5$  eV corresponding to the two 4d electrons in the non-bonding ( $3z^2 - r^2$ ) orbital in the trigonal-prismatic chromophore  $\text{Mo(IV)S}_6$  whereas a broad feature at 10 eV corresponds to M. O. mainly formed by S3p in the L. C. A. O. model, and a S3s signal can be recognized at 19 eV.

The relative atomic concentrations [6] of about one oxygen atom per molybdenum do not look convincing for a high purity of the sample surface. However, there is no doubt that the high  $I$  value close to 537.5 eV corresponds to adsorbed water molecules, whereas oxo-

anions of elements in high oxidation states have  $I(\text{O}1s)$  between 536 and 538 eV, and typical oxides [10, 11] of bivalent and trivalent elements 534 to 535 eV. If  $\text{MoS}_2$  is treated with distilled water or with a strongly alkaline solution, and dried at  $100^\circ\text{C}$ , typically 10 to 15 percent of the molybdenum seems oxidized (presumably by air oxygen) to a Mo(VI) oxide, and a weak oxygen signal above 538 eV also appears. The relative intensities suggest a "monomolecular layer", but other evidence [1] can be interpreted as a slightly thicker oxide forming "patchwork" on the surface. Other samples, which were dried in vacuo at room temperature, showed a decreased intensity of the Mo(VI) compared with the untreated sample. This suggests a partial re-oxidation of the sample treated with base when it is wet and in contact with oxygen.  $\text{MoS}_2$  treated with 10% hydrogen peroxide for 30 minutes develop a ratio 0.35 between Mo(VI) and Mo(IV) intensities, and a sulphate signal a-third as strong as the sulphide signal. For comparison, it may be mentioned that treatment of  $\text{MoS}_2$  with bromine does not allow detection of sulphate, but the fixation of two kinds of bromine, about 0.5 and 0.25 per Mo. One may compare with the iodine adsorption [12] on metallic gold.

Treatment of  $\text{MoS}_2$  with aqueous solutions of sodium (I), manganese (II) and iron (II) perchlorate has almost the same effect as water alone. As seen from Table 1, cobalt(II) and nickel(II) are adsorbed from nitrate solution to a (at least predominantly) paramagnetic species with characteristic satellites [4]. The strongest  $\text{Co}2p_{3/2}$  signal has almost the same  $I$  as the charge-corrected 787.8 eV for  $\text{CoF}_2$  [4] and it is almost excluded that it is not due to the oxide layer whereas sulphur neighbour atoms would provide far lower  $I$ . The same is (less extremely) true for Ni(II), but  $I(\text{Ni } 2p_{3/2})$  is still 2.8 eV higher than the charge-corrected value for NiO and 4 eV higher than for diamagnetic sulphur-containing nickel(II) complexes. The situation is rather different for samples of CoS and NiS both showing a sulphate signal  $I(\text{S}2p_{3/2}) = 173.4$  eV of intensity comparable with a broad sulphide structure around 167 eV. The corresponding  $\text{M}2p_{3/2}$  show "paramagnetic" satellites and occur at 786.5 and 860.9 eV after correction for a surface charge ( $C_{\text{st}} - C'_{\text{st}}) = 1.6$  and 1.9 eV, respectively.

The behaviour with copper(II) nitrate or perchlorate is rather complicated. The typical spectrum in Table 1 develops after careful washing with ethanol and seems

\* Received May 4 1977.

\*\* Prof. Dr. P. W. Schindler, Institut für Anorganische Chemie, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9.

\*\*\* Prof. Dr. C. K. Jørgensen, Département de Chimie Minérale, 30, quai E. Ansermet, CH-Genève.

Table 1: Photo-electron spectra of the samples with ionization energies  $I$  relative to vacuo (obtained by adding  $C_{st}$  to the  $I^*$  recorded by the instrument). 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. Shoulders are given in parentheses and satellites indicated by (sat.)

Chemical composition Semi-quantitative analysis	$C_{st}$	$I(Mnl)$ values in eV
MoS <sub>2</sub> treated with H <sub>2</sub> at 380°C 1Mo: 0.8 O: 2S	4.6	Mo3p: 418.2 & 400.8; Mo3d: 238.0 & 234.9 Mo4p: (45) & 42.3; S2s: 232.1; S2p(168.8) & 167.6; O1s: 537.6
MoS <sub>2</sub> treated with distilled water (0.12+1) Mo: (0.4+0.6)O: 2S	4.8	Mo3p: 422, 418.2 & (404), 400.9; Mo3d: 241.2, 238.0 & 234.8; S2s = 232.1; S2p (168.9) & 167.7; O1s: 538.3, 536.4
MoS <sub>2</sub> treated with 3M NaOH (0.15+1)Mo: (0.3+0.9) O: 2S	4.8	Mo3p: 418.1 & 404, 400.6; Mo3d: 240.7, 237.8 & 234.7; S2s: 231.9; S2p: (168.7) & 167.5; O1s: (539), 537.1
MoS <sub>2</sub> with cobalt (II) (0.10+1)Mo: 1.1O: 0.15 Co: 2S	4.6	Mo3p <sub>3/2</sub> : 404, 400.8; Mo3d: 238.0 & 234.8; S2s: 232; S2p (169) & 167.7; O1s: 537.5; Co2p: 808 (sat.) 802.8 & 795 (sat.) 790 (sat.) 787.6
MoS <sub>2</sub> with nickel (II) (0.1+1)Mo: 1.50: (0.3 N?): 0.4Ni: 2S	4.8	Mo3p <sub>3/2</sub> : 400.6; Mo3d: 241, 237.8 & 234.6; S2s: 231.9; S2p: (168.7) & 167.5; O1s: 538.0; N1s: (414?) ; Ni2p: 886 (sat.) 880.5 & 869 (sat.), 862.9
MoS <sub>2</sub> with copper(II) (0.15+1)Mo: 1.30: (0.3 Cu): 2S	4.7	Mo3p: (425), 422, 418.3 & 404, 400.8; Mo3d: 241, 238.1 & 234.9; S2s: 232.1; S2p: (168.8) & 167.6; O1s: 537.2; Cu2p: 959 & 941, 938.4
MoS <sub>2</sub> with zinc(II) 1 Mo: 0.7 O: 0.11 Zn: 2S	4.8	Mo3p: 425, 422.6, 418.2 & (404.4), 400.8; Mo3d: 241, 238.0 & 234.8; S2s: 232.0; S2p: (168.8) & 167.6; O1s: 537.3; Zn2p: 1052 & 1028.0
MoS <sub>2</sub> with silver(I) (0.1+1)Mo; (0.5+0.9)O: 0.22 Ag: 2S	4.7	Mo3p: 418.4 & (404), 401.0; Mo3d: 241.3, 238.0 & 234.9; S2s: 232.2; S2p: (168.8) & 167.6; O1s: (538.2), 536.5; Ag3d: 379.8 & 373.8
MoS <sub>2</sub> with cadmium(II) ( < 0.1 + 1)Mo: 1O: 0.06 Cd: 2S	4.6	Mo3p <sub>3/2</sub> : 400.8; Mo3d: 241, 238.1 & 235.0; S2s: 232.0; S2p: (168.8) & 167.7; O1s: 537.3; Cd3d <sub>5/2</sub> : 411.2
MoS <sub>2</sub> with lead(II) ( < 0.1+1)Mo: (1.3+0.6) O: (0.16+0.05 Pb: 2S	4.5	Mo3p <sub>3/2</sub> : 400.8; Mo3d: 238.1 & 235.0; S2s: 232.2; S2p: (168.9) & 167.7; O1s: 538.5, 537; Pb4f: 150.7 (149.4) & 145.8 (144.5)

to contain two kinds of copper atoms, perhaps Cu(I) as the major and Cu(II) (with smeared-out satellites) as a smaller constituent. Before washing, a spectrum with clearcut satellites ( $I = 949.2, 946.3, 940.8$  and  $937.8$  eV in the Cu2p<sub>3/2</sub> region) is sometimes observed reminiscent of Cu(II) hydroxide. The behaviour of precipitated CuS is also irreproducible. From the crystal structure of covellite, one would expect a-third Cu(II) and two-thirds Cu(I), but many samples seem to contain only Cu(I). Zinc(II) is adsorbed on MoS<sub>2</sub> but here, the chemical shifts are so weak [4] that it is difficult to distinguish between oxide and sulphide coordination. We reacted MoS<sub>2</sub> with a dilute solution of the ethylenediamine palladium(II) complex Pd(en)Cl<sub>2</sub>. Only if buffered by potassium phthalate at pH = 5 [13] adsorption took place (0.9 O : 0.2 N : 0.07 Pd) with  $I(\text{Pd}3d) = 348.8$  eV and  $343.8$  eV (typical for [4] amine complexes) and  $I(\text{N}1s)$  close to 404 eV, suggesting replacement of the two chloride ligands with the surface sulphur atoms. There is a trace of Pd with lower  $I$ , conceivably the metallic element. Silver(I) and cadmium(II) on MoS<sub>2</sub> also seem to be bound to sulphur atoms, though again the range of chemical shifts is not too significant. The situation is more unexpected in lead (II). The sample given in Table 1 contains a smaller component (in parentheses) which can be almost anything, and a major

component having higher  $I$  values than any lead-containing sample. The highest  $I'(\text{Pb}4f_{1/2})$  known [4] is 144.7 eV for Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. There is little doubt that this component is bound to the superficial oxide layer. It was sometimes difficult to avoid interferences (*e.g.* with an Auger signal of nickel, and with Cd3d<sub>5/2</sub> and Pd4d<sub>5/2</sub> signals) with Mo3p<sub>1/2</sub> but this signal has an odd structure above 425 eV which may be due to an unrecognized Auger signal, or to the Gelius effect [14, 15].

Though the conclusions of these measurements are not all clear-cut, it is conspicuous that surface chemistry can be highly different from the ideas based on homogeneous solution chemistry. Molybdenum(IV) sulphide seems to be reluctant to oxidize to sulphate (unlike most metal sulphides [4, 16]) but carries a monomolecular oxide layer able to form a kind of strongly bound molybdates, with bivalent cobalt, nickel and lead. The interatomic relaxation effect [5, 13] may be smaller for surface atoms, increasing their  $I$  values.

#### Experimental

The preparation of Mn(II), Fe(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) perchlorate solutions is described elsewhere [1, 17]. 100 ml of such a 0.1 M solution (or of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) or Pb(II) nitrate from *p.a.* chemicals) was each time equilibrated with 3 g of MoS<sub>2</sub> (British Drug Houses) at the maximum pH

still compatible with the hydroxide not precipitating. Then, the solution was filtered through a millipore filter (pore size 300 nm) and the remnant sulphide washed three times with 20 ml ethanol and finally dried in vacuo at room temperature.

### Acknowledgments

This study was aided at the University of Bern by the subvention 2.444-0.75 from the Swiss National Science Foundation, which also provided the grant (2.323-70) needed for the purchase of the Varian IEE-15 photo-electron spectrometer at the University of Geneva.

### References

- 1 P. U. Wolf: Doctoral Thesis, University of Bern, 1977.
- 2 P. W. Schindler, B. Fürst, R. Dick and P. U. Wolf: J. Colloid Interface Sciences 55 (1976) 469.
- 3 E. V. Ballou and S. Ross: J. Phys. Chem. 57 (1953) 653.
- 4 C. K. Jørgensen and H. Berthou: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab 38 (1972) No. 15.

- 5 C. K. Jørgensen: Chimia 29 (1975) 53.
- 6 H. Berthou and C. K. Jørgensen: Analyt. Chem. 47 (1975) 482.
- 7 C. K. Jørgensen: Z. Analyt. Chem., in press.
- 8 R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, A. Bornstein and H. Berthou: Chimia 30 (1976) 451.
- 9 J. Haber: Z. Chem. (Leipzig) 16 (1976) 421.
- 10 O. Pitton, C. K. Jørgensen and H. Berthou: Chimia 30 (1976) 540.
- 11 J. Haber, J. Stoch and L. Ungier: J. Electron Spectr. 9 (1976) 459.
- 12 L. Balsenc, H. Berthou and C. K. Jørgensen: Chimia 29 (1975) 64.
- 13 R. A. Robinson and R. H. Stokes: Electrolyte Solutions, Butterworths, London, 1959.
- 14 C. K. Jørgensen: Structure and Bonding 30 (1976) 141.
- 15 G. Wendin and M. Ohno: Physica Scripta (Stockholm) 14 (1976) 148.
- 16 A. Müller, C. K. Jørgensen and E. Diemann: Z. anorg. Chem. 391 (1972) 38.
- 17 G. Biedermann and P. W. Schindler: Acta Chem. Scand. 11 (1957) 731.

## Vortragsreferate

### Basler Chemische Gesellschaft

13. Januar 1977

G. Quinkert (Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main)

#### Photochemie und Naturstoffsynthese

##### 1. Einleitung

Die Ansichten über die industrielle Nutzbarkeit photochemischer Prozesse schwanken zwischen hoffnungsfreudiger Erwartung [1] und undogmatischem Skeptizismus [2].

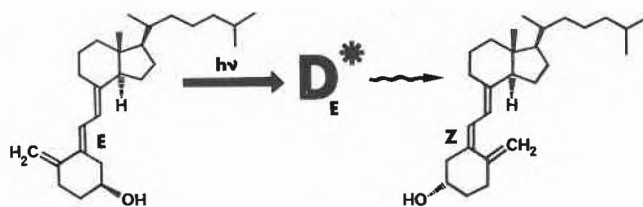


Abb. 1: Als mit der lichtinduzierten E/Z-Isomerisierung die Braunschweiger Synthese des Vitamins D<sub>3</sub> abgeschlossen worden war [3], wurden kurzfristig Zweifel laut, ob eine Naturstoffsynthese, deren Konzept eine lichtinduzierte Umsetzung enthält, sich in der tradierten Absicht, «letzter Strukturbeweis» zu sein, nicht selber disqualifiziere [4]. Dementsprechend wurde noch 1971 eine weitere Synthese des Vitamins D<sub>3</sub> mit dem Prädikat «first total synthesis of a vitamin D by non-photochemical methods» vorgestellt [5].

Nachdem die Naturstoffsynthese von der Pflicht der Strukturbestätigung befreit worden ist [10], kann das Synthesekonzept auch weniger «verständene» Reaktionsschritte aufnehmen, so dass gerade auch lichtinduzierte Umsetzungen gefragt sind.

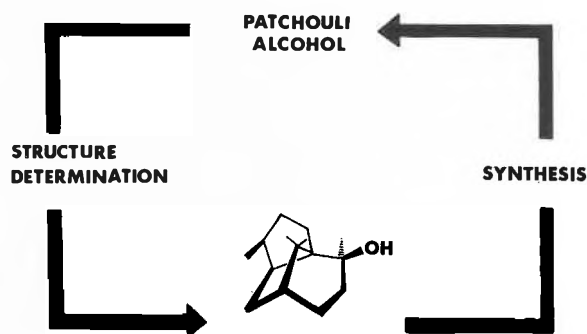


Abb. 2: Patchouli-Alkohol ist ein Markstein in der Emanzipation der Naturstoffsynthese: Die durch chemischen Abbau gefolgerte Strukturformel [6] diente als Blaupause für den chemischen Aufbau. Obwohl das Syntheseprodukt mit dem Naturprodukt identisch war [7], legte die Röntgenstrukturanalyse ein anderes Strukturbild fest [8].

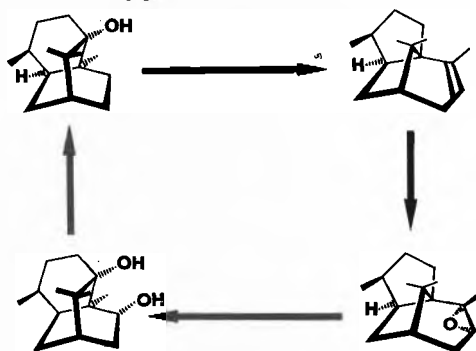


Abb. 3: Patchouli-Alkohol unterliegt bei der Pyrolyse seines Acetats einer Gerüstumlagerung zum Patchoulen. Das zugehörige Epoxid geht bei der Hydrolyse gerade die umgekehrte Skelettumlagerung ein, so dass der «Fehler» wieder korrigiert wird [9].

## 2. Synthese des Diapocarotinoide Dimethylcrocetin

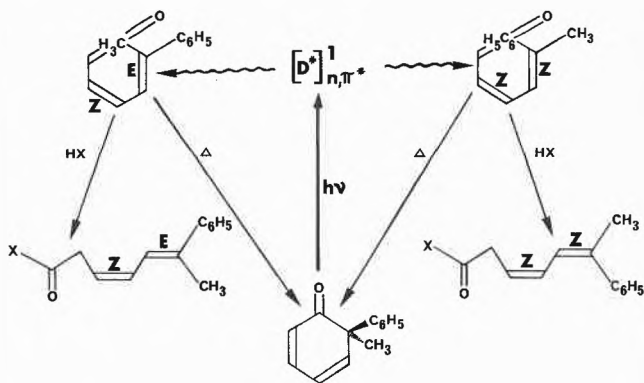


Abb. 4. Die lichtinduzierte Schlüsselreaktion: Linear-konjugierte Cyclohexadienone ringöffnen bei der Einwirkung von langwelligem UV- oder kurzwelligem sichtbarem Licht zu den secocyclohexadienen. Letztere recyclisieren thermisch zu den cycloisomeren Edukten und/oder gehen, nach Addition protischer Nucleophile, in Derivate alkyverzweigter, ungesättigter Carbon-säuren über [11].

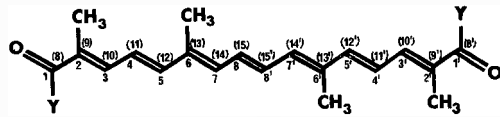


Abb. 5. Die angestrebte Zielverbindung: Das natürlich vorkommende Diapocarotinoide Dimethylcrocetin ist als Farbstoff für Lebensmittel, Pharmazeutika und Kosmetika interessant.

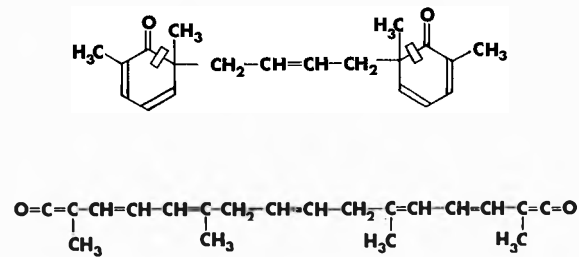


Abb. 6. Die erforderliche Schlüsselverbindung enthält bereits sämtliche Kohlenstoffatome des Crocetins, wengleich diese auch konstitutionell noch anders arrangiert sind. Durch lichtinduzierte cyclo/seco-Isomerisierung resultiert die vollständige Kette aus sechzehn Kohlenstoffatomen mit korrekter Lage der vier Methylverzweigungen und endständigen Ketengruppierungen.

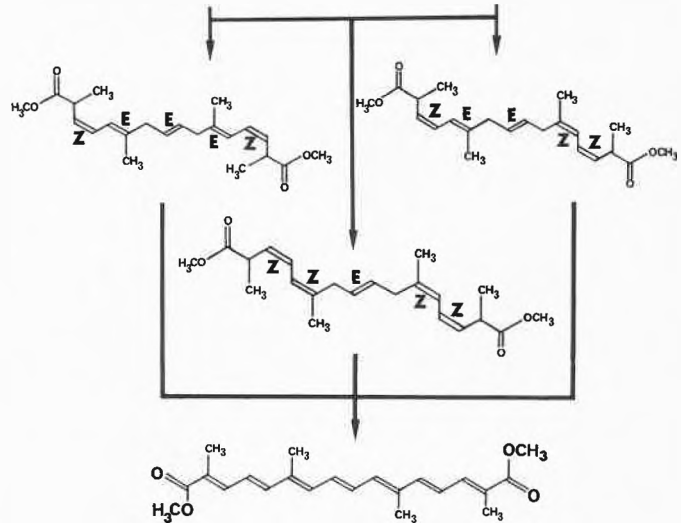
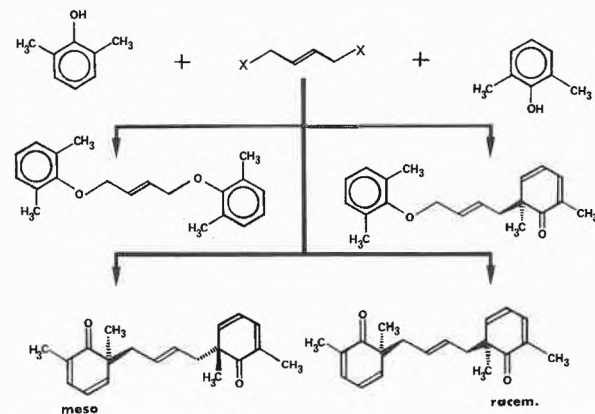


Abb. 7. Die Synthesekonzeption: Der erste Schritt zielt auf die stereo-isomeren CC-Bisalkylierungsprodukte ab, die von den konstitutionsisomeren OO- und OC-Bisalkylierungsprodukten begleitet werden. Erstere gehen im zweiten Schritt in drei diastereomere Esterpaare der angegebenen Ligandenorientierung an den fünf CC-Doppelbindungen über. Durch Dehydrierung wird im dritten Schritt die Konjugation des Polyensystems komplettiert.

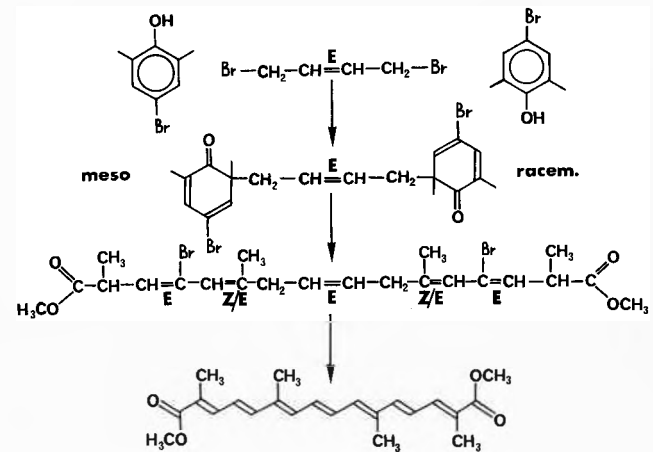


Abb. 8. Die Syntheseausführung [12] ist endgültig im ersten Schritt durch Umsetzung zwischen dem Natriumsalz des 2,6-Dimethyl-4-bromphenols und (2E)-1,4-Dibrombuten in Benzol vorgenommen worden. Die stereo-isomeren CC-Bisalkylierungsprodukte entstehen mit einer Gesamtausbeute von 25 < 30 %; sie lassen sich chromatographisch von den Konstitutions-Isomeren und (für den Gang der Synthese unnötig) voneinander trennen und nach ihrer unterschiedlichen Eigenschaft, durch zirkularpolarisiertes Licht enantio-selektiv abgebaut zu werden, zuordnen.

Die lichtinduzierte Ringöffnung des stereo-isomeren CC-Bisalkylierungsprodukts ist in Methanol u.a. mit Frankfurter Sonnenlicht vorgenommen worden. Die stereo-isomeren Tetrahydrodibrom-crocetindimethylester fallen zu > 90 % an; sie lassen sich chromatographisch auftrennen (für den Gang der Synthese unnötig) und NMR-spektroskopisch zuordnen. Durch Dehydrobromierung mit 1,5-Diazabicyclo-[5.4.0]undecen-5 in Aceton/THF ist Dimethylcrocetin zu > 70 % erhältlich.

## 3. Synthese des Steroidhormons Östron

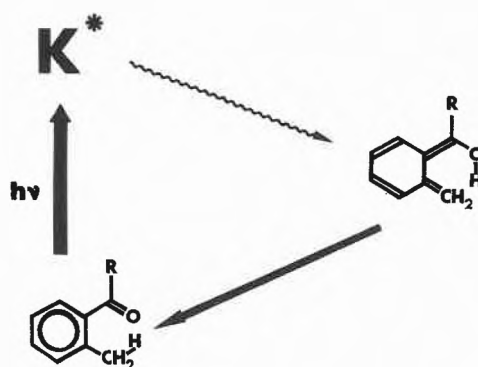


Abb. 9: Die lichtinduzierte Schlüsselreaktion: Acetophenon-Derivate, die in o-Stellung methylosubstituiert sind, gehen bei der Einwirkung von UV-Licht in hydroxylgruppenhaltige o-Chinodimethan-Derivate über [13]. Die «Photoenole» re-isomerisieren thermisch zu den ursprünglichen Edukten und/oder gehen mit geeigneten Dienophilen in die entsprechenden Cycloaddukte über [14].

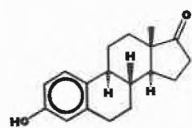


Abb. 10: Die angestrebte Zielverbindung: Das Sexualhormon Östron.



Abb. 11: Die erforderliche Schlüsselverbindung enthält bereits sämtliche Kohlenstoffatome des Östrons sowie die Strukturbereiche der Ringe A und D in endgültiger Anordnung. Durch lichtinduzierte H-Übertragung und intramolekulare 4+2-Cycloaddition [15] des o-Chinodimethan-Derivats resultiert das komplette Steroidgerüst.

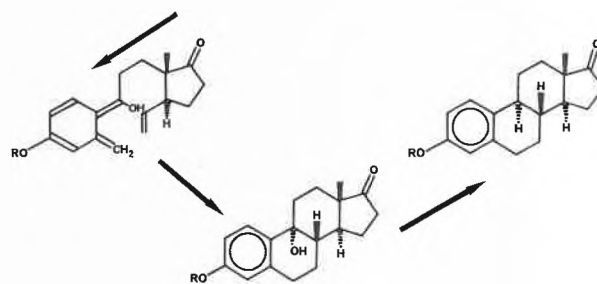
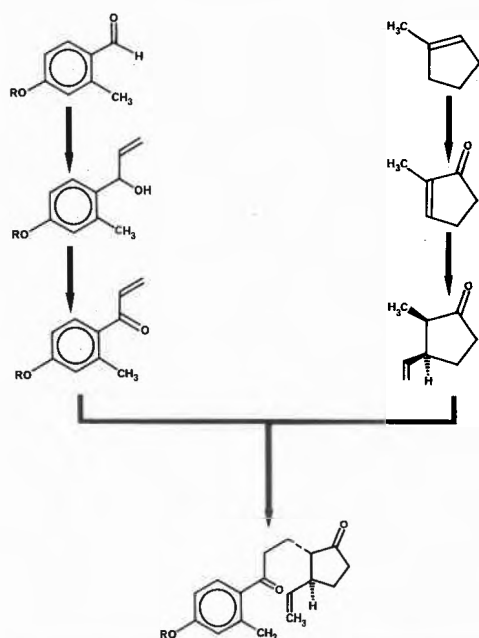


Abb. 12: Die Synthesekonzeption: Die Schlüsselverbindung wächst regio- und stereo-selektiv in konvergenter Weise aus geeigneten Ring-A- und Ring-D-Bausteinen zusammen und wird in linearer Weise in das Racemat (nur eines der beiden Enantiomeren ist angezeigt) der Zielverbindung umgewandelt.

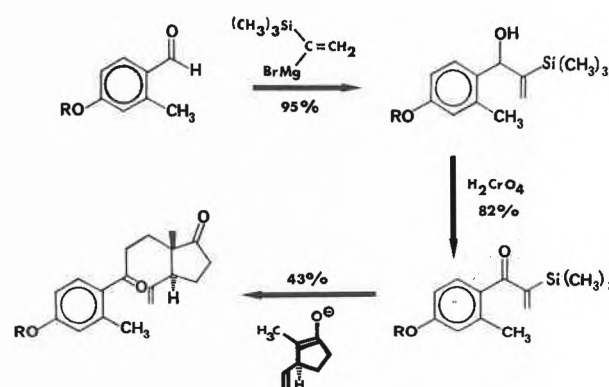


Abb. 13: Die Syntheseausführung [16] beruht auf der Michael-Addition des Enolatans vom Ring-D-Baustein [aus 2-Methylcyclopenten-2-on (1 Äquivalent), Kupferjodid (1 Äquivalent), Vinylolithium (2 Äquivalent), Triäthylphosphit (1 Äquivalent) in situ gewonnen [17] an das  $\alpha$ -silylierte Vinylketon (Ring-A-Baustein; 1 Äquivalent) [18].

Durch Bestrahlung des entsilylierten Michael-Addukts in siedendem Benzol und in Gegenwart von 10 Äquivalenten Mesitol mit UV-Licht der Wellenlänge  $> 340$  nm entsteht zu 30% das Racemat des 9  $\alpha$ -Hydroxyöstrons mit geschützter Hydroxylgruppe an C-3, das nach Behandlung mit Oxalsäure und katalytischer Hydrierung in racem. Östron übergeführt wird.

## Literatur

- 1 G. Ciamician: Science 36 (1912) 385.
- 2 J. M. Mellor, D. Phillips und K. Salisbury: Chem. Brit. 10 (1974) 160.
- 3 H. H. Inhoffen, G. Quinkert, H.-J. Hess und H. Hirschfeld: Chem. Ber. 90 (1957) 2544; H. H. Inhoffen, H. Burkhardt und G. Quinkert: Chem. Ber. 92 (1959) 1564.
- 4 G. Quinkert: Angew. Chem. 79 (1967) 730.
- 5 T. M. Dawson, J. Dixon, P. S. Littlewood, B. Lythgoe und A. K. Saksena: J. Chem. Soc. (C) 1971, 2960.
- 6 G. Büchi, R. E. Erickson und N. Wakabayashi: J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 927.
- 7 G. Büchi und W. D. MacLeod jr.: J. Amer. Chem. Soc. 84 (1962) 3205.
- 8 M. Dobler, J. D. Dunitz, B. Gubler, H. P. Weber, G. Büchi und J. Padilla O.: Proc. Chem. Soc. 383 (1963).

- 9 G. Büchi, W. D. MacLeod, Jr. und J. Padilla O.: J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 4438.
- 10 A. Eschenmoser: Naturwissensch. 61 (1974) 513.
- 11 D. H. R. Barton und G. Quinkert: J. Chem. Soc. 1 (1960); G. Quinkert: Angew. Chem. 84 (1972) 1157, Pure Appl. Chem. 33 (1973) 285.
- 12 K. Hache (1973), K. R. Schmieder (1974) und G. Dürner (1977): Dissertationen Universität Frankfurt/Main.
- 13 N. C. Yang und C. Rivas: J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 2213.
- 14 P. G. Sammes: Tetrahedron 32 (1976) 405.
- 15 G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz und F.-G. von der Haar: Chem. Ber. 101 (1968) 2302; W. Oppolzer: Angew. Chem. 89 (1977) 10.
- 16 W.-D. Weber: Diplomarbeit (1975) und einzureichende Dissertation der Universität Frankfurt/Main.
- 17 R. L. Cargill, D. F. Bushey und P. D. Ellis: J. Org. Chem. 39 (1974) 573.
- 18 G. Stork und B. Ganem: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 6152.

Autoreferat

## Berner Chemische Gesellschaft

28. Januar 1977

Peter Laggner (Institut für Röntgenfeinstrukturforchung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften und des Forschungszentrums Graz, Steyrergasse 17, A-8010 Graz)

### Über die Struktur der Plasma-Lipoproteine

Die Plasma-Lipoproteine spielen im menschlichen und tierischen Fettstoffwechsel eine sehr bedeutsame Rolle als Transportvehikel der Fette im Blutkreislauf. Die Erforschung ihrer spezifischen Funktionen und der diesen zugrundeliegenden Mechanismen ist eng mit der Aufklärung ihrer Struktur verknüpft. Dabei interessiert nicht nur die äussere Struktur, also Grösse und Gestalt, sondern insbesondere auch ihr innerer Aufbau, also die räumliche Anordnung der verschiedenen chemischen Komponenten innerhalb dieser Lipid-Protein-Komplexe.

Von der Teilchengrösse her sind die Lipoproteine in den Bereich der Makromoleküle einzuordnen und eignen sich daher sehr gut zum Studium mit der Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung (für zusammenfassende Darstellungen dieser Methodik und der Anwendungsmöglichkeiten an Biopolymeren, siehe Ref. [1-3]). Allerdings liegt eine gewisse Komplikation darin, dass die Lipoproteine ein nahezu kontinuierliches Spektrum von Teilchengrössen von etwa  $10^2$ - $10^5$  Å umspannen. Es ist daher notwendig, möglichst viele grösseneinheitliche Einzelfraktionen zu isolieren

Tabelle 1:

Dichteklasse	$S_r^1$	$d^2$	$M$	Grösse Å
Chylomikronen	400	0,95	$10^9$ - $10^{10}$	$10^3$ - $10^4$
VLDL <sup>3</sup>	20-400	0,95-1,006	$5$ - $10 \times 10^6$	300-800
LDL <sup>3</sup>	0-12	1,006-1,063	$2,1$ - $5 \times 10^6$	200-280
HDL <sup>3</sup>	-	1,063-1,21	$2$ - $5 \times 10^5$	75-140

<sup>1</sup> Flotationsrate in NaCl-Lösung der Dichte 1,063 g/ml, bei 26°C.

<sup>2</sup> Scheinbare hydratisierte Dichte.

<sup>3</sup> VLDL ... very low density lipoproteins; LDL ... low density lipoproteins; HDL ... high density lipoproteins.

und diese mit dem Ziel der Aufklärung der von der Natur bevorzugten Bauprinzipien zu untersuchen.

Die heute weitgehend – aber keineswegs ausschliesslich – gebräuchliche Einteilung der Lipoproteine in Dichteklassen [4] (nach der mit der Ultrazentrifuge bestimmten, scheinbaren hydratisierten Dichte) ist, zusammen mit den wichtigsten physikalischen Kenngrössen, in Tabelle 1 dargestellt. Davon wurden bisher, vor allem wegen ihrer relativ leichten Isolierbarkeit als homogene Fraktionen, die LDL und HDL mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Eine Behandlung der Fülle der dabei erhaltenen Einzelresultate würde den hier gegebenen Rahmen sprengen und es sei daher nur in kurzen Zügen ihre Interpretation in bezug auf die Teilchenstruktur skizziert.

Die untersuchten HDL-Untergruppen [5-7] erwiesen sich alle als annähernd kugelförmig mit einer charakteristischen Ähnlichkeit in ihrer radialen Elektronendichteverteilung: ein Kern niedriger Elektronendichte, dessen radiale Ausdehnung zwischen 37 Å und 55 Å liegt, ist umgeben von einer 15-17 Å dicken Schale hoher Elektronendichte. Daraus folgt als gemeinsames Bauprinzip eine radial-micellare Anordnung der Cholesterinester (meist Oleat und Linoleat) im Kern des Teilchens mit welchem die amphiphilen Bestandteile (Phospholipid, Cholesterin und Protein) von der Schale her in Wechselwirkung treten.

Auch die LDL-Teilchen sind annähernd kugelförmig, ihre innere Struktur ist jedoch deutlich verschieden von jener der HDL [7, 8]. Hier ist ein Kern von etwa 95 Å mit durchschnittlich niedriger Elektronendichte von einer etwa 20 Å dicken hochelektronendichten Schicht umgeben. Die Struktur des Kerns ist temperaturabhängig und zwar in der Weise, dass sich unterhalb eines charakteristischen Übergangsbereiches (zwischen 15 und 30°C) eine deutliche Trennung hoher und niedriger Elektronendichten zeigt, wogegen über 30°C dieser Bereich eine mittlere, niedrige Elektronendichte aufweist. Daraus und aus der Kenntnis der Einzelbestandteile leitet sich ab, dass die Cholesterinester als Hauptbestandteile der LDL im Kern eine thermotrope Umwandlung durchschreiten, ähnlich ihrem smektisch-isotropen Phasenübergang in reiner Phase. Die äussere, stabilisierende Hülle dieses hydropholen Kerns wird, im Prinzip ähnlich wie bei den HDL-Teilchen von den Phospholipiden, dem Cholesterin und dem Proteinanteil gebildet.

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass den einzelnen Lipoproteinfraktionen diskrete Strukturen zugeordnet werden können und dass daher aus solchen und ähnlichen Studien nicht nur eine Aufklärung der Lipoproteinstruktur, sondern darüberhinaus wertvolle Einblicke in die strukturellen Aspekte der Lipid-Protein Wechselwirkung zu erhoffen sind.

Autoreferat

### Literatur:

- 1 O. Kratky: Progr. Biophys. 13 (1963), 107-173.
- 2 O. Kratky und I. Pilz: Quart. Rev. Biophys. 5 (1972) 481-537.
- 3 I. Pilz: in "Physical Principles and Techniques of Protein Chemistry" (Hrsg. S. J. Leach) part C, pp. 141-243, Academic Press, New York 1973.
- 4 V. P. Skipski: in "Blood Lipids and Lipoproteins: Quantitation, Composition and Fractionation" (Hrsg. G. J. Nelson) pp. 181-274, Wiley Interscience, New York 1972.
- 5 P. Laggner, K. Müller, O. Kratky, G. Kostner und A. Holasek: Febs. Lett. 33 (1973) 77-80.
- 6 K. Müller, P. Laggner, O. Kratky, G. Kostner, A. Holasek und O. Glatter: Febs. Lett. 40 (1974) 213-216.
- 7 P. Laggner, K. Müller, O. Kratky, G. Kostner und A. Holasek: J. Coll. Interf. Sci. 55 (1976) 102-108.
- 8 P. Laggner, G. Degovics, K. Müller, O. Glatter, O. Kratky, G. Kostner und A. Holasek: Hoppe Seylers' Z. Physiol. Chem. (1977), im Druck.

# Praxis, Technik

## Auswahlkriterien für relevante Umweltforschungsprojekte, insbesondere im Bereiche der Chemie \*



E. Merian \*\*

### 1. Einleitung

Es sei gestattet zunächst einige Bemerkungen zum Begriff und zu den Zielsetzungen der Umweltforschung zu machen. Einerseits umfasst die Umweltforschung nur einen Ausschnitt aus dem ganzen heutigen Aufgabenbereich des zivilisierten Menschen, wenn auch einen wichtigen. Andererseits können viele, ohnehin in Bearbeitung befindliche, natur- und geisteswissenschaftliche Forschungsprojekte auch als Umweltforschung betrachtet werden. Es ergibt sich somit das Problem der Abgrenzung der Begriffe «Umwelt» und «Umweltforschung» und verschiedene Personen und Institutionen haben je nach ihrem Standort verschiedene Definitionen vorgeschlagen (Tabelle 1).

Wenn auch diese Definitionen ein stark anthropozentrisches (menschbezogenes) Moment aufweisen, so schliessen sie doch den Wunsch ein, ein vielfältiges und vielartiges Ökosystem zu erhalten unter anderem weil diese Voraussetzung auch für die zukünftigen Menschen und ihre Evolution notwendig ist.

Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, dass die bekannten Arbeiten des *Club of Rome* die Probleme der Einbahnstrasse der Zivilisation aufgezeigt haben. Wenn auch einzelne Aussagen umstritten sind, so wird heute doch allgemein anerkannt, dass für die Tragfähigkeit des Menschen und unseres Ökosystems Grenzen vorhanden sind. Unsicherheit besteht jedoch im einzelnen darüber, wo diese Grenzen von Fall zu Fall

\* Vortrag gehalten vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 27. Januar 1977

\*\* Dr. E. Merian, Mitglied des Vorstandsausschusses der Schweizerischen Gesellschaft für Umweltschutz und Mitglied des Vorstandes der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung (Projektleiter: Erfassung der Umweltforschungstätigkeit), CH-4106 Therwil

Tabelle 1: Definitionen für Umweltschutz und Umweltforschung

#### *Eidgenössisches Amt für Umweltschutz:*

Ziel des Umweltschutzes = die zulässige Belastung des entwickelbaren Naturpotentials einerseits und die Entwicklung von Technik und Wirtschaft, von Wohlstand und Freizeit andererseits aufeinander abzustimmen, damit dem Menschen eine Umwelt gesichert wird, wie er sie für seine physische und psychische Gesundheit sowie für ein menschenwürdiges Dasein braucht.

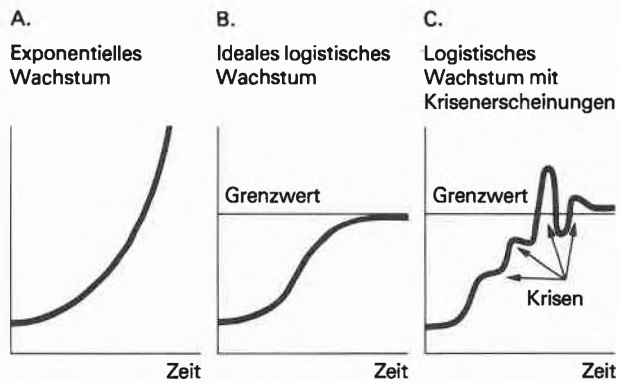
#### *Schweizerischer Wissenschaftsrat:*

Die natürliche Umwelt, die gebaute Umwelt, die sozial-ökonomische Umwelt, die politische Umwelt und die geistig-psychische Umwelt bilden ein Ganzes, ein zusammenhängendes System. Ziel einer umfassenden Umweltstrategie = unser Land dauernd bewohnbar zu erhalten, wobei die Qualität des Lebens mindestens nicht sinken soll. Aufgabe der Umweltforschung = Bereitstellung der sachlichen Unterlagen – soweit diese nicht vorhanden sind – zur Abstützung der Umweltpolitik und des Umweltrechts.

#### *Prof. Dr. J. Speer, Präsident der deutschen Forschungsgemeinschaft:*

Umweltforschung = Forschung, die sich mit den Lebensbedingungen des Menschen und deren Veränderung durch menschliche Eingriffe befasst.

liegen, wann sie erreicht werden und welche voraussichtlichen Engpässe daher zuerst relevant und deshalb beobachtet werden müssen. Dabei genügen in der Regel grössenmässige Abschätzungen in einer ersten Phase um Folgerungen zu ziehen, um Prioritäten zu erkennen und um sich nicht auf Probleme zweitrangiger Bedeutung zu zersplittern. Es ist dann falsch, zusätzliche Forschungsaufträge zur Erhöhung der Aussagepräzision zu erteilen, deren Beantwortung die vorhandenen Kenntnisse nur in unbedeutendem Masse erweitert. Es besteht die Möglichkeit, dass einige Grenzen erst erkannt werden, wenn sie in Sichtweite gelangen und dass es in diesen Fällen zu spät sein kann, um noch rechtzeitig Massnahmen zu treffen, weil der Bremsweg zu lang ist. Ein verantwortungsbewusster Grundsatz in einer Zeit, wo alles immer schneller geht, ist, die Risiken für folgende Generationen möglichst gering zu halten. Auch sollen Krisenerscheinungen beim Übergang in logistische Wachstumskurven möglichst vermieden werden (Abb. 1). Immerhin hat zum Beispiel ein Anfangs 1977 am Betriebswirtschaftlichen Institut der ETH-Z abgehaltenes Symposium über «Unternehmen im Spannungsfeld der Ansprüche» ergeben [31], dass auch Industrielle die Rolle des Unternehmens und seine Beziehungen zur Umwelt heute aus mancherlei



Me 1974/5

Abb. 1: Wachstumsmodelle

Gründen unter neuen Prämissen sehen. Man ist bereits bereit, die Dinge realistischer zu sehen – präziser gesagt: die Begrenztheit gewisser Möglichkeiten und die Funktionsweise gewisser Gesetzmässigkeiten einzusehen. Nach *Fritz Halm*, Präsident des Zentralverbands schweizerischer Arbeitgeberorganisationen ist vor dem Hintergrund einer drastisch veränderten Konjunktursituation ohnehin eine auf dem Überfluss und der Begehrlichkeit einer vergangenen Wachstumsperiode abgestützte Prioritätsordnung eine Utopie. Manchmal sind die Verhältnisse – wie zum Beispiel im Falle der Kontroverse über die Kernenergie – allerdings komplex und viele Entscheidungsunterlagen sind unsicher oder sogar sich widersprechend. Manchmal kann nicht festgestellt werden, wer recht hat.

Die Umweltforschung muss somit einerseits Kenntnisse über mögliche Grenzen und andererseits über die Bedeutung einzugehender Risiken in der Grössenordnung – nicht unbedingt mit übertriebener Genauigkeit – abschätzen. Da Forschungstätigkeiten Zeit benötigen, ist rechtzeitig zu überdenken, welche Probleme in späteren Jahren von Bedeutung sein könnten. Erforderlich ist also wieder ein langfristigeres Denken. Im Rahmen einer freien Marktwirtschaft ist ohnehin die Entwicklung von längerfristig wirklich nützlichen Produkten wichtig, auch weil dadurch ihr Lebenszyklus verlängert wird und eine unnötige Hektik und Unsicherheit – unter anderem durch Unfälle, Auflagen und Verbote – vermindert werden kann.

Auf jeden Fall müssen der Mensch und das Ökosystem immer als Ganzes betrachtet werden. Dazu ist anzustreben, zwischen Naturwissenschaften und Geistes- und Sozialwissenschaften multidisziplinär eine Synthese zu finden [30]. Der Mensch strebt bekanntlich eine optimale Lebensqualität an [1], die sich aus einem ausgewogenen Verhältnis von Lebensstil (Entfaltung unter Beanspruchung von Wahlfreiheiten), von Bedürfnissen nach Sicherheit und Geborgenheit (inklusive Ernährung und Gesundheit) und von Umweltqualität ergibt. Zur letzteren gehören zum Beispiel das ökologische Gleichgewicht, das haushälterische Umgehen mit Ressourcen, der Schutz vor lästigen und schäd-

lichen Einwirkungen und ein auf Menschen abgestimmtes Veränderungstempo. Teilziele zur Erreichung einer optimalen Lebensqualität (Wohlfahrt) schliessen sich zum Teil aus oder konkurrenzieren sich zumindest. Der Mensch ist damit gezwungen, gewisse Kompromisse und gewisse Risiken einzugehen. Bei der Auswahl von relevanten Massnahmen – wozu auch Forschungsprojekte gehören – ist dies zu berücksichtigen. Dabei sind leider die zur Verfügung stehenden Unterlagen unterschiedlich zuverlässig und oft zusätzlich schlecht vergleichbar. Gleichzeitig muss aber auch versucht werden abzuschätzen, ob die vorgesehenen Massnahmen – und auch hier sind Forschungsprojekte in die Überlegungen einzubeziehen – mit den zur Verfügung stehenden Mitteln innert nützlicher Zeit zu einem Erfolg führen können. Dies wirft bei Forschungsprojekten auch die Frage der kritischen Masse auf sowie den Vergleich von Alternativen.

## 2. Die Tätigkeit der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung SAGUF

Diese Vereinigung bezweckt statutengemäss die Förderung und Koordination der wissenschaftlichen Umweltforschung in allen ihren Teilbereichen. Konkret soll die Erforschung der Belastbarkeit des schweizerischen Territoriums hinsichtlich Besiedlungsdichte, Überbauung, Bewirtschaftung und Industrialisierung, Verkehrsintensität und Emissionen und Immissionen jeder Art zur Erhaltung einer möglichst sauberen Schweiz und zur Behebung bereits eingetretener Schäden sowie zur Erkennung derselben gefördert werden. Die ausserordentlich hohe Bevölkerungs-, Überbauungs- und Verkehrsdichte in den Schweizer Tälern führten zu besonderen Verhältnissen. Bundesrat Willi Ritschard hat zum Beispiel kürzlich ausgerechnet, dass die Schweiz das dichteste Strassennetz der Welt hat, was lange erstrebenswert galt, aber auch zu Problemen führte. Die Mitglieder der SAGUF sind bestrebt, sich gegenseitig zu beraten, praktische Hilfe zu leisten und in ihrer Forschungstätigkeit zu fördern. Die SAGUF kann Seminare, Kolloquien, Vorträge auf dem Gebiete der Umweltforschung veranstalten, eine Schriftenreihe herausgeben und die Vertretung der Schweizerischen Umweltforschung im In- und Ausland übernehmen.

Die SAGUF, das Eidgenössische Amt für Umweltschutz und das Amt für Wissenschaft und Forschung waren 1973 der Auffassung, dass zur Formulierung einer schweizerischen Umweltschutzpolitik und zur Festlegung von Prioritäten zuerst einmal der Ist-Zustand analysiert werden müsste. Eine interdisziplinäre Arbeitsgruppe von fünf Wissenschaftlern hat dann von Mitte 1973 bis Ende 1974 – also in relativ kurzer Zeit – zum erstenmal in der Schweiz versucht,

- die seit 1970 abgeschlossenen, in Ausführung befindlichen und in Planung begriffenen Forschungsthemen,
- das Potential im Bereich der Umweltforschung,

- die für die Schweiz wichtigen Fragen des Umweltschutzes zu deren Beantwortung Forschungsarbeiten nötig sind,

zu erfassen [2]. Im Frühsommer 1975 erschienen der zweibändige Bestandskatalog und der Fragenkatalog, wobei sich der letztere mit der Problematik auseinandersetzt und Vorschläge für das weitere Vorgehen enthält [3]. Inzwischen sind ähnliche Übersichten zum Beispiel in den Niederlanden, in der Bundesrepublik Deutschland und in Grossbritannien erschienen [4], die verglichen wurden [5]. Im Oktober 1975 nahm die SAGUF Stellung zu den bisher beschlossenen Nationalen Forschungsprogrammen und schlug ein neues Nationales Forschungsprogramm vor. Sie hat dabei versucht das Anliegen der besseren Berücksichtigung der Umweltbeziehungen und der Interdisziplinarität der anzuwendenden Methodik zur Darstellung zu bringen.

Inzwischen hat sich gezeigt, dass die Bestandskataloge einem echten Bedürfnis entsprechen. Sie sollten als Mittel zur freiwilligen Verbesserung der Information und Koordination und als Arbeitsinstrument für die zuständigen wissenschaftlichen Gremien alle drei Jahre neu aufgelegt und ergänzt werden. Der Bundesrat hat sich kürzlich dieser Auffassung angeschlossen und die SAGUF beauftragt, 1977 eine neue Erfassung durchzuführen. Aufgrund von Erfahrungen und von Benützer-vorschlägen sollen gegenüber der ersten Auflage noch einige Verbesserungen angebracht werden. Über den Aufbau des Sachverzeichnisses wird versucht, einen internationalen Erfahrungsaustausch anzubahnen. Die SAGUF ist andererseits überzeugt, dass neben der Erfassung der Umweltforschungstätigkeit gleichzeitig die Konsequenzen aus diesen Erhebungen für die Schweiz gezogen werden müssten. Der publizierte Fragenkatalog – der übrigens lediglich als Arbeitspapier für eine ausführlichere Analyse angesehen wurde – ist als Instrument umstritten. Die SAGUF erachtet es als ihre legitime Aufgabe, diesen Fragenkatalog iterativ zu verbessern, indem sie darauf aufbauend in Hearings für die einzelnen Bereiche ein Konzept ausarbeitet und Vorschläge für Prioritäten setzt. Sie möchte damit das Amt für Wissenschaft und Forschung, den Schweizerischen Wissenschaftsrat und den Schweizerischen Nationalfonds in ihren wertvollen Anstrengungen unterstützen. Es ist anzustreben Zielsetzungen und Wertmassstäbe nach praktischen Gesichtspunkten noch besser zu formulieren, wobei die Prioritäten auch den politischen Gegebenheiten Rechnung tragen müssen.

Neben der wissenschaftlichen Darstellung der Umweltproblematik, hat die SAGUF auch die Aufgabe die Öffentlichkeit wissenschaftlich zu informieren. Im Rahmen ihrer Jahresversammlungen führt die SAGUF wissenschaftliche Tagungen über aktuelle Umweltforschungsbereiche durch:

- 1973 berichteten *L. Ginjaar* aus Holland und *V. Labeyrie* aus Frankreich über Möglichkeiten, Umwelt-

forschung zu erfassen bzw. die Lehre auf dem Gebiete der Umweltforschung aufzubauen.

- 1974 orientierten *H. Binswanger* und *Th. Ginsburg* über das Nationalfondsprojekt «Wachstum-Umwelt», und es wurde unter Beteiligung von *G. Gaudard*, Fribourg, von *J. Billet*, Grenoble, von *R. Ratti*, Bellinzona, und von *St. Bieri*, Aarau, ein Symposium über ökologische und ökonomische Hilfe an Bergregionen durchgeführt.
- 1975 sprachen am Symposium über «Zukunftsorientierte Planung für den Gewässerschutz» *H. R. Wasmer*, EAWAG, *E. Bosset*, Lausanne, *B. Ferrini*, Lugano, und *H. Bretscher*, Bottmingen-Basel.
- 1976 behandelten *R. P. Randl*, Bonn, *K. Kühn*, Clausthal-Zellerfeld, *M. J. Pradel*, Fontenoy-aux-Roses, *H. Jaekli*, Zürich, *W. Hunzinger*, Bern, und *L. Hauber*, Basel, «Probleme der Deponie radioaktiver Spaltprodukte», die eingehend diskutiert wurden.

Schliesslich wurde kürzlich *H. Mislin*, Carona, als Vertreter der SAGUF zum Mitglied der Eidgenössischen Kommission für die Gesamtenergiekonzeption ernannt.

### 3. Analyse der Umweltforschungstätigkeit in der Schweiz (Tabelle 2)

Die erste Erfassung 1973/1974 zeigte, dass in der Schweiz mehr Umweltforschungsprojekte in Ausführung begriffen sind als erwartet, wobei allerdings der Begriff relativ weit gefasst wurde um das Potential möglichst vollständig zu erfassen und um auch Informationen über Randgebiete zu erhalten (Tabelle 2). Man konnte abschätzen, dass in der Schweiz und in Liechtenstein über 2000 Wissenschaftler an über 1570 Umweltforschungsprojekten mit jährlichen Gesamtkosten zwischen 200 und 300 Mio. Franken arbeiten. Etwa 35% dieser Tätigkeit erfolgt an Hochschulen und Annexanstalten, etwa 27% an anderen öffentlichen Stellen, etwa 21% in der Industrie und etwa 17% bei anderen Institutionen. Naturgemäss konnten diese Projekte jedoch nicht bezüglich Erfolg bewertet und verglichen werden. Immerhin ergab die Analyse leider, dass viele Umweltforschungsprojekte trotz gutem Willen zersplittert unterhalb der kritischen Masse und ungenügend koordiniert durchgeführt werden. Die durchschnittliche Beteiligung an den erfassten interdisziplinären Projekten beträgt nur etwa 2,3 Akademiker und etwa 1,7 andere Personen. Zum Teil werden auch wenig relevante Fragen studiert und der Einsatz dürfte oft weder zur Vornahme einer repräsentativen Literatursauswertung im Rahmen eines Vorprojekts noch zur klaren Formulierung einer Zielsetzung für das Projekt genügen. Manchmal würde ja bereits eine solche Vorarbeit die gestellte Frage genügend genau beantworten, und die Problematik des Ziehens der richtigen Folgerungen liegt dann auf einer anderen Ebene.

Tabelle 2: Umweltforschung in der Schweiz 1973/74

Resultat der SAGUF-Umfrage	Zahl der in Ausführung befindlichen Projekte (Bestandeskatalog)	An einem Projekt beteiligte Personen (vgl. Bestandeskatalog, Tabelle D)	Geschätztes Potential an Wissenschaftlern insgesamt pro Bereich	Geschätzte jährliche Gesamtkosten pro Bereich in Mio. SFr.	Zahl der Fragestellungen, die bearbeitet werden sollten (Fragenkatalog)
Allgemeine Projekte	A-C 84 = 5%	5,6 Akademiker 2,8 andere	über 200	20 bis 30	48 = 6%
Sozial- und geisteswissenschaftliche Projekte	D-J 126 = 8%	2,7 Akademiker 0,6 andere	über 200	20 bis 30	119 = 15%
Raum- und Ressourcenfragen	J-N 186 = 12%	2,8 Akademiker 0,6 andere	über 300	30 bis 50	72 = 9%
Land- und Forstwirtschaft, Böden	O 128 = 8%	1,5 Akademiker 1,5 andere	über 150	15 bis 25	213 = 27%
Energie- und Lärmfragen	P-R 137 = 9%	2,0 Akademiker 1,3 andere	über 150	15 bis 25	61 = 8%
Chemische Emissionen	S-W 598 = 38%	2,0 Akademiker 2,2 andere	über 600	60 bis 100	200 = 25%
Umwelt und Lebewesen	X-Z 315 = 20%	2,3 Akademiker 1,6 andere	über 400	40 bis 60	78 = 10%
Total	A-Z 1574 = 100%	2,3 Akademiker 1,7 andere	über 2000	200 bis 320 Mio. SFr.	791 = 100%

Bei der Erarbeitung eines Forschungslückenkatalogs ergab sich, dass sich Forschungslücken aus Differenzen zwischen wichtigen Zeitfragen und dem vorhandenen in- und ausländischen Wissen ergeben, wobei Sachkenntnis aufgebaut werden muss, um Informationen richtig zu interpretieren. Die erarbeitete Sammlung von 791 Umweltforschungsfragen ist naturgemäss problematisch und hat – wie bereits erwähnt – auch nur den Wert eines Arbeitspapiers. Es ist kaum möglich eine Sammlung von Zeitfragen nach objektiven Gesichtspunkten zusammenzustellen. Rein wissenschaftliche Methoden zur Auswahl, wie zum Beispiel:

- mit einer Prioritätensetzung vom Zielsystem her,
  - mit einer statistisch gesicherten Umfrage,
  - mit Hilfe eines Bewertungsmodells
- sind bisher nirgends erarbeitet worden.

Die Arbeitsgruppe hat – nicht zuletzt auch wegen ihren beschränkten Mitteln – einen pragmatischen Weg beschritten. Um das Vorgehen transparenter zu machen, wurden neun Thesen festgehalten, welche in etwa das persönliche und wissenschaftliche Projektbewusstsein der Gruppenmitglieder widerspiegeln. Ein solches pragmatisches und iteratives Vorgehen beim Sammeln von Zeitfragen ist wahrscheinlich auch deshalb legitim, weil ihre Erkennung nicht wissenschaftlichen Regeln folgt, sondern von zeitlichen, politischen und manchmal auch irrationalen Faktoren abhängig ist. Praktisch ergibt sich dabei wahrscheinlich sogar ein realistischeres, politisch durchsetzbareres System, das allerdings laufend verbessert werden muss. In diesem Zusammenhang sei auch auf die wertvolle kürzliche Kontroverse in wissenschaftlichen Kreisen über den Erkenntnisbereich der modernen Naturwissenschaften hingewiesen [30]. Sie zeigt, wie Wissenschaftler schon in den Grundlagen ihres Denkens voneinander abweichen können. Daraus ergeben sich naturgemäss auch sehr

unterschiedliche Zielvorstellungen, geschweige denn die Erkenntnis, dass man nicht alles berechnen kann. Dabei heisst Berechnenkönnen nach *Max Thürkauf* ja noch nicht unbedingt Verstehenkönnen, was im Zeitalter des Computers mit aller Deutlichkeit gesagt werden müsse. Und *Marc A. Jaeger* schrieb, dass Entscheidungen bezüglich der zukünftigen Ausrichtung der Forschung nur durch einen auf dem Vertrauen zu neuen Gedanken beruhenden Glauben getroffen werden. Da Wissenschaftler auch Menschen mit einem gewissen Anteil an irrationalen Denken sind – was ja für intuitive Forschung notwendig ist –, ergaben sich beim Sammeln von Vorschlägen solche verschiedener Qualität (wobei diese Bewertung zum Teil subjektiv ist):

- wertvolle, auf grosse Sachkenntnisse abgestützte relevante Fragestellungen,
- noch nicht zu Ende überlegte – zum Teil allgemeine und unverbindliche bzw. emotionelle, zum Teil sehr spezielle – Fragestellungen, die bei besserer Sachkenntnis und/oder einem gründlichen Literaturstudium beantwortet werden könnten,
- Fragestellungen, die sich aus der persönlichen Tätigkeit des Vorschlagenden ergaben und effektive Wissenslücken betrafen, welche aber trotzdem nicht relevant bzw. nicht von erster Priorität sind. Gerade diese Kategorie von Forschungsfragen können nicht ungefährlich sein. Die Art der Wissenschaftsentwicklung, die durch immer weitgehendere Spezialisierung zu einem immensen Wissen über isolierte Fragen und Zusammenhänge geführt hat, ist selbst ein Glied dieser Kausalkette, die das Umweltproblem im weitesten Sinn möglich gemacht hat. Wenn nun die Umweltforschungspolitik ihre Prioritäten zu setzen versucht, indem sie Bedürfnisse einer sozusagen verzerrten Struktur abfragt, läuft sie Gefahr, die problemgenerierende Situation zu zementieren, wobei dazu kommt, dass, je mehr man auf einem

Gebiet weiss, desto mehr zusätzliche Fragen auch auftreten, die nicht unbedingt wichtig sein müssen.

Wenn man in den einzelnen Forschungsbereichen den Anteil der in Ausführung begriffenen Projekte mit dem Anteil der – wie erwähnt etwas problematischen – Fragestellungen, die bearbeitet werden sollten, vergleicht, so scheint sich trotz der nicht absoluten Vergleichbarkeit abzuzeichnen, dass relativ zum Einsatz bei den Sozial- und Geisteswissenschaften und bei der Land- und Forstwirtschaft (inklusive Bodenchemie) die Zahl der ungelösten wichtigen Umweltfragen besonders gross ist (Tabelle 2). Daneben bestehen noch besonders grosse Kenntnislücken bei der Vermeidung und der Wiederverwertung von Abfällen [6], bei den ökologischen Aspekten und notwendigen umweltfreundlichen Massnahmen der Energiebedarfsdeckung [7] und bei den Grundlagenkenntnissen für die Festlegung von Emissions- und Immissionsgrenzwerten. Im Sinne der Konzentration der Kräfte wird man leider auf manches andere verzichten müssen (Tabelle 3). Diese Umstellung ist natürlich in einer Zeit rasch wechselnder Situationen schwierig zu realisieren, bedarf aber – vielleicht gerade deswegen – der ständigen Förderung. In diesem Sinn hat auch sorgfältig geplante Grundlagenforschung auf relevanten Gebieten neben angewandter Forschung ihre grosse Bedeutung, vor allem wenn interdisziplinär versucht wird, Zusammenhänge zu verstehen und aus diesen die richtigen Folgerungen herauszuarbeiten. Wie bereits erwähnt spielt zusätzlich bei der Formulierung aller Forschungsfragen das Zeitmoment und die notwendigerweise anzustrebende Genauigkeit von erwarteten Resultaten eine wesentliche Rolle.

Es ist auch immer wieder zu anerkennen und zu berücksichtigen, dass weltweit schon sehr viel auf dem Gebiet des Umweltschutzes geleistet wurde, das allerdings zum Teil auch wieder in Frage gestellt wurde. Die Rezession und der Bevölkerungsschwund in der Schweiz haben auch zu einer Verlangsamung der posi-

tiven und negativen Entwicklungen geführt, so dass etwas Zeit für notwendige Überlegungen gewonnen wurde. Es ist aber wichtig, die gewonnene Zeit zu nutzen und zu handeln. Die Rohstoffverknappung in einer endlichen Welt wird trotz Rezession weiter gehen. Das Ungleichgewicht zwischen industrialisierten und Entwicklungsländern bleibt. Einige Umweltprobleme werden beherrscht, dafür beginnen sich neue abzuzeichnen. Bekannte Risiken sind nach *G. Fülgraff*, Prädident des Bundesgesundheitsamtes Berlin, unbekanntem vorzuziehen [8], wobei naturgemäss bei Wachstumstechnologien die Wahrscheinlichkeit für unangenehme Überraschungen gegenüber stagnierenden Technologien steigt. Zum Beispiel kann man die Schwefeldioxidemissionen weitgehend über den Schwefelgehalt der Mineralöle kontrollieren und es besteht ohnehin die Tendenz, den Mineralölverbrauch nicht mehr zu erhöhen. Andererseits werden neue Energieträger und ihre Umweltbelastungen – wie zum Beispiel die hochaktiven Abfälle aus Kernkraftwerken – an Bedeutung zunehmen, so dass zusätzliche Umweltforschungsanstrengungen notwendig werden.

Ein ähnliches Beispiel ergibt sich bei der unbedingt notwendigen Lösung der Abwasserprobleme [9]. In der Schweiz betragen 1969 die jährlichen Nettofrachten nach der Abwasserreinigung etwa 10000 Tonnen Phosphate, etwa 105000 Tonnen leicht abbaubare organische Verbindungen, etwa 135000 Tonnen schwer abbaubare organische Verbindungen und etwa 700 Tonnen Schwermetalle. Wegen der ergriffenen Massnahmen ist damit zu rechnen, dass die Mengen an Phosphaten, an leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen und an Schwermetallen eher zurückgehen werden. Hingegen werden die Mengen an schwer abbaubaren Kohlenstoffverbindungen noch stark zunehmen und gerade über deren Zusammensetzung und deren Auswirkungen weiss man noch viel zu wenig. Auch andere anorganische Salze – wie zum Beispiel die Nitrate – könnten in Zukunft zu vermehrten Störungen führen.

Das Verbot einzelner Umweltbelastungen führt vielleicht zu Ersatzprodukten, die man noch weniger kennt und die vielleicht von gewissen Mengen an gar nicht so unkritisch sind. Schliesslich kann die Tendenz zum Gigantismus und zur Automatisierung zu neuen Gefahrenmomenten führen. Einerseits wird die Flexibilität erniedrigt. Andererseits ist die Unfallwahrscheinlichkeit relativ klein, die Folgen, wenn aber trotz den Absicherungen etwas geschieht, unverhältnismässig gross.

#### 4. Allgemeines über Auswahlkriterien für relevante Umweltforschungsprojekte

Um wichtige Zeitfragen zu erkennen und Forschungslücken zu formulieren wären an sich klare Zielvorstellungen, die über längere Zeiträume gültig sind, wünschbar. Da es jedoch wie bereits diskutiert schwierig – wahrscheinlich sogar unmöglich – ist, objektive Auswahlkriterien (die sich zum Beispiel für eine kom-

Tabelle 3: Empfehlungen der Arbeitsgruppe SAGUF

- Konzentration der vorhandenen Kräfte und Verbesserung der Information
- Sorgfältigere Auswahl von relevanten Umweltforschungsprojekten (Finanzierung von Vorprojekten)
- Vermehrte Bearbeitung langfristiger Fragestellungen
- Vermehrte Bearbeitung in interdisziplinären Arbeitsgruppen oberhalb der kritischen Masse. Ausbildung des Forschungsnachwuchses entsprechend diesen Erfordernissen
- Bildung von Schwerpunkten in den Bereichen
  - Sozial- und Geisteswissenschaften
  - Energie
  - Recycling und Abfallbewirtschaftung (inkl. Mengenreduktion)
  - Landbau und Bergwirtschaft, Bodenchemie
  - Belastungsgrenzwerte (Spurenanalyse, Umwelttoxikologie, Bewertung der Ergebnisse)
- Trotz der angespannten Finanzlage Starthilfen, da die notwendige Umstrukturierung der Forschung Zeit braucht um Einsparungen zu realisieren

puterisierte Bewertung von Forschungsprojekten eignen) zu erarbeiten, ergibt sich die Notwendigkeit innerhalb definierter Szenarien und aufgrund einiger Thesen-multidisziplinär erarbeiteter Zielvorstellungen – pragmatisch und iterativ vorzugehen ohne die Gesamtzusammenhänge zu übersehen. Zu den wichtigen Zeitfragen gehören unter anderem die ökologischen Risiken, welche in der Grössenordnung abgeschätzt werden müssen. Dazu sollten im Viereck Öffentlichkeit – Regierungsstellen – Hochschulen – Industrie Erkenntnisse und Erfahrungen noch viel besser ausgetauscht werden, worauf zum Beispiel *Dieter Altenpohl* [11] schon mehrfach hinwies. Gerade die Industrie verfügt häufig über die notwendigen methodischen, technischen Kenntnisse. Gleichzeitig ist die Industrie ein wesentliches Element unserer heutigen Gesellschaft.

In der Technologieplanung (Technology Assessment) [11] müssen alle möglichen Wechselwirkungen analysiert werden [11],

- die guten und die schlechten,
- die indirekten und die direkten,
- die verzögerten und die kurzfristigen,
- die ökonomisch-sozialen und die politisch-rechtlichen,
- die Einflüsse auf Bevölkerungsgruppen und auf das Ökosystem.

In der Bundesrepublik Deutschland hat zum Beispiel das Umweltbundesamt auf der Grundlage vorgegebener Forschungsziele des Bundesministers des Innern einen Umweltforschungsplan UFOPLAN 76 erstellt [12]. Es wurde beschlossen, die aus dem Umweltprogramm und dem Abfallwirtschaftsprogramm der Bundesregierung abgeleiteten Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten 1976 mit fast 60 Millionen DM zu fördern. Davon wurden 4% dem Sachgebiet «Umweltgrundsatzangelegenheiten», 17% dem Sachgebiet «Wasserwirtschaft», 9% dem Sachgebiet «Abfallwirtschaft», 64% dem Sachgebiet «Luftreinhaltung» und 6% dem Sachgebiet «Lärmbekämpfung» zugewiesen. Auch aus Analogiegründen könnte es vertreten werden, wenn der schweizerische Bundesrat in einem nationalen Forschungsprogramm Umweltforschung jährlich mit einigen Millionen Franken fördern würde. In der Bundesrepublik wurden die fünf Sachgebiete in vierunddreissig Aktivitäten unterteilt. Jeder Aktivität ist eine fachliche Beschreibung vorangestellt, aus der ihre Relevanz im Rahmen der Ressortforschung des Bundesministers des Innern hervorgeht. Die Aktivitäten unterteilen sich in insgesamt 348 Einzelvorhaben. Für die Vorhaben, die im Regelfall ausgeschrieben werden, stehen somit im Mittel jährlich etwa 200000 DM zur Verfügung. Auf einige Beispiele soll noch zurückgekommen werden.

Bei der Toxikologie (inkl. Ökotoxikologie) müssen die bekannten grundsätzlichen Unterschiede zwischen Arbeitshygiene (welche sich mit während acht Stunden exponierten gesunden Erwachsenen beschäftigt) und

zwischen Umwelthygiene (welche sich mit allen Bevölkerungsgruppen beschäftigt) berücksichtigt werden, wobei subtile Effekte zum Teil an der Grenze des Erfassbaren liegen. Chronische Toxizitäten haben im allgemeinen – abgesehen von Betriebsunfällen in der Umwelttoxikologie – grössere Bedeutung als akute bzw. subakute Toxizitäten. Umweltbelastungen sind unterschiedlich relevant, je nachdem wo sie sich im Körper speichern bzw. wie sie metabolisiert werden [10] (Abb. 2).

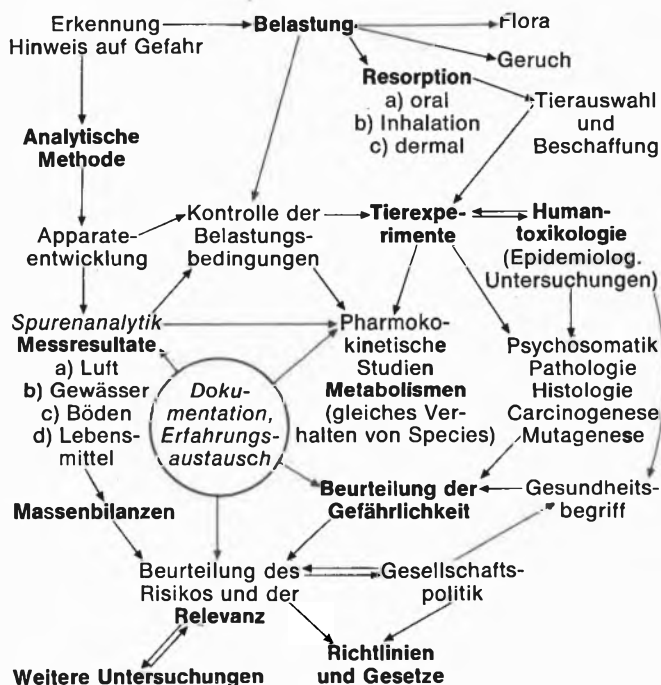


Abb. 2: Spurenanalytik, Umwelttoxikologie

Von vielen Umweltbelastungen ist zuwenig über ihre chronische Toxizität bekannt. Für eine erste Übersicht kann man einerseits von den Substanzen ausgehen, welche in grossen Mengen in die Umwelt gelangen und diese bewerten. Dieses Vorgehen wurde zum Beispiel von *F. Korte* vorgeschlagen, welcher versucht, Produktionsmengen und Massenbilanzen zu erfassen [28]. Andererseits kann man Listen der giftigsten Stoffe erstellen. Zum Beispiel hat der Minister für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen 721 Substanzen mit einer  $LD_{50}$  oder einer  $LD_{LD}$  von weniger als 1 mg/kg (unter 1 ppm) zur besonderen Überwachung ausgewählt [29]. Da andere Toxizitäten meist nicht bekannt sind, sagt der  $LD_{50}$ -Wert wenig über die chronische Toxizität aus, wie zum Beispiel über die Kanzerogenität, die Mutagenität und/oder die Teratogenität. Immerhin muss man annehmen, dass diese 721 Substanzen eine sehr hohe Bioaktivität aufweisen, wobei allerdings einige kaum in die Umwelt gelangen, sei es, dass nur äusserst geringe Mengen der Reinsubstanzen hergestellt wurden, sei es, dass mit einer Kontamination nur bei sehr unwahrscheinlichen Betriebsunfällen gerechnet werden müsste. Immerhin

ist die Tatsache interessant, dass 58 Substanzen dieser Liste sogar eine  $LD_{50}$  oder eine  $LD_{LD}$  von weniger als  $30 \mu\text{g}/\text{kg}$  (unter 30 ppb) besitzen. Zu diesen Stoffen gehört bekanntlich auch TCDD mit einer  $LD_{50}$  von  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$  (10 ppb). Nordrhein-Westfalen ist wahrscheinlich auch das erste Land auf der Erde, in welchem neben der üblichen summarischen Überwachung organischer Verbindungen in der Luft einzelne Verbindungen wie Äthen, Propen, Benzol, Toluol und polycyclische Aromaten in Messnetzen systematisch erfasst werden.

Es muss allerdings auch festgehalten werden, dass in unserer Zivilisation auch Fortschritte erzielt wurden [8]. Wahrscheinlich musste der Höhlenmensch in prähistorischer Zeit mehr Kohlenmonoxid einatmen als wir. Der Qualm schlecht ziehender Öfen unserer Grossväter ist verschwunden. Nahrungsmittel sind weniger mit Fäulnisprodukten durchsetzt und auch die Wasser kleinerer Ansiedlungen werden besser kontrolliert. Es liegt sicher an der toxischen Gesamtsituation, wenn wir heute stärker als früher der mit der Zivilisation verbundenen Gesundheitsrisiken bewusst sind [8]. Neben der Industrialisierung kennzeichnen Bevölkerungszunahme, Verstädterung und Verkehrsdichte Ursachen dieser toxikologischen Gesamtsituation. Dabei hatten Pflanzen, Tiere und Menschen im Rahmen ihrer Evolution keine Zeit, sich an neue Belastungen zu gewöhnen oder nach dem Ausleseprinzip resistent zu werden, weil die Entwicklung mit wenigen Ausnahmen (zum Beispiel im Falle einiger Insekten) zu rasch eingetreten ist.

Zur Beurteilung der Risiken von Chemikalien hat bekanntlich unter anderen die ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry) ein System von Sicherheitsinformationen entwickelt [13]. Ein besonders wertvoller Versuch für die Bewertung von Chemikalien stellt die Analyse der möglichen Umweltfolgen bei der Firma Union Carbide Corporation dar [14]. Es werden nach diesem System jeweils 24 Eigenschaften in vier Bereichen mit den Noten 0 (keine Umweltbelastung) bis 4 (starke bzw. häufige Umweltbelastungen) bewertet. Ein Vorteil dieses einfachen Systems besteht darin, dass sich die Bewerter auf eine Gefahrenzahl einigen müssen. Sie geben sich damit gleichzeitig Rechenschaft darüber ab, dass zum Beispiel eine «4-Situation» vorliegt und machen sich damit Überlegungen, was gemacht werden muss, um eine «1-» oder eine «2-Situation» herzustellen. Um dies zu ermöglichen, werden Materialbilanzen analysiert und die möglichen Expositionen festgestellt. Die Kriterien zur Bewertung sind zum Teil strenger als sie in den gesetzlichen Verordnungen vorgesehen werden. Im einzelnen werden folgende Eigenschaften bewertet (Tabelle 4).

Um die Gefährlichkeit verschiedener Belastungen zu vergleichen um bei möglichen Alternativen abzuschätzen, welche umweltfreundlicher ist und um zu entscheiden, welche Massnahme zur Verbesserung zum Beispiel der Lufthygiene am dringendsten ist, wurde

Tabelle 4: Environmental Impactanalyse bei der Union Carbide Corporation

1. Bewertung der Belastungen der physikalischen Umwelt:	Luft Wasser Erde
2. Bewertung der Belastungen von Umweltsystemen:	Niedrige Lebewesen Höhere Lebewesen Lebensqualität des Menschen
3. Bewertung von menschlichen Sinneswahrnehmungen:	Sichtbare Umweltbelastungen Hörbare Umweltbelastungen Riechbare Umweltbelastungen Schmeckbare Umweltbelastungen Tastbare Umweltbelastungen
4. Bewertung des menschlichen Wohlbefindens:	Beurteilt werden dreizehn Systeme des menschlichen Körpers

auch schon versucht, für jeden Schadstoff einen Toleranzwert zu berechnen [15] und damit ein Mass zu erhalten. Dieses Vorgehen ist prinzipiell nur möglich, wenn man relativ viel über einen Schadstoff weiss. Man muss von vergleichbaren Belastungen – zum Beispiel 24 Stundenbelastungen – ausgehen. Trotzdem erhält man kein absolutes Mass für die Relevanz, weil die Schadstoffe ganz unterschiedliche Wirkungsweisen – insbesondere auch bei verschiedenen Bevölkerungsgruppen – und weil ökotoxikologische Wirkungen auf andere Organismen – wie zum Beispiel Pflanzen – nicht berücksichtigt werden. Mit Toleranzfaktoren kann man zum Beispiel abschätzen, dass die Belastungen des Automobilverkehrs mit Kohlenwasserstoffen, mit Blei und mit Stickoxiden auf jeden Fall weit kritischer sein müssen als jene mit Kohlenstoffmonoxid, welches der Einfachheit halber überwacht wird [15] (siehe auch Tabelle 5). In den USA werden andererseits Luftbelastungsindices weniger zur Abklärung der Relevanz benützt als zur Kennzeichnung des Lufthygienezustandes in Abhängigkeit von Ort und Zeit, damit empfindliche Bevölkerungsgruppen – zum Beispiel Asthmatiker – rechtzeitig gewarnt werden können [16].

Allgemein müssen Risiken – wie eine Arbeitsgruppe, die sich mit gesellschaftlichen Zielsetzungen in Zürich befasst, kürzlich definierte – mit den Opfern, die uns die Verminderung dieser Risiken auferlegen, verglichen werden. Die Dringlichkeit der Bedürfnisse könnte dazu einen Massstab darstellen. Die Einteilung der Bedürfnisse in solche des Überlebens, des bestmöglichen Entwicklungsstandes und der Wunscherfüllung (Wunscherfüllung ist eine recht ungenaue aber vielleicht verständlichere Formulierung für Antriebserfolg) könnte eine erste Möglichkeit darstellen [27].

Häufig besteht sodann – wie bereits angedeutet – das Problem, wie wissenschaftliche Erkenntnisse – wozu auch die Auswahl von Umweltforschungsschwerpunkten gehören – politisch durchgesetzt werden kön-

nen (siehe auch Tabelle 3). Dazu sind die Vermittlung von wissenschaftlichen Erkenntnissen und die Mechanismen des Ziehens von Folgerungen – Verhaltensfragen – zu untersuchen und zu verbessern. Für die Steuerung und die Meinungsbildung sind einfache, übersehbare Unterlagen notwendig. In diesem Zusammenhang muss auf die Problematik der an sich erforderlichen Expertengremien eingegangen werden. Da sich diese mit mehr oder weniger bekannten gegenwärtigen Umweltbelastungen und schwierig abschätzbaren potentiellen, zukünftigen Umweltbelastungen befassen, urteilen auch Experten nicht ganz frei von Emotionen. Eine Expertenkommission müsste sich jeweils eher auf eine in der Grössenordnung wahrscheinlich richtige Gefahrenzonenbreite (mit einem Maximum und einem Minimum) als auf einen doch nicht bestimmaren Grenzwert einigen. Auch sollte eine Expertenkommission immer die Möglichkeit haben, gegensätzliche Auffassungen darzulegen, damit der politisch Entscheidende sich darauf abstützend bewusst wird, in welchem Rahmen Folgerungen aus den Unterlagen schwanken können. Daraus ergibt sich aber auch, dass wir damit leben müssen, dass die Umweltschutzgesetzgebung laufend neuen Erkenntnissen angepasst werden muss. Dies bringt allerdings für den klassischen Juristen, der ein bleibendes Gesetzeswerk schaffen möchte, stets neue Situationen. Um verhängnisvolle Entwicklungen in die Hand zu bekommen, wird man kurzfristig Richtwerte für Belastungen festlegen müssen, die man später bei besseren Kenntnissen verschärfen oder abschwächen kann. Oder man wird unter dem von aussen jeweils auftretenden Druck pragmatisch vorgehen und offensichtliche Schäden so gut wie möglich kurzfristig beheben und vermeiden, damit man Zeit gewinnt, um längerfristig optimalere Lösungen auszudenken. Schliesslich unterscheidet ja auch ein Hausbesitzer zwischen kurzfristigen Reparaturen bei plötzlich eintretenden Schäden und längerfristigen Unterhaltskosten.

Zum Schluss dieses Abschnitts sei darauf hingewiesen, dass die Internationale Biometrische Gesellschaft, Region Österreich/Schweiz [17] eine beratende Kommission, bestehend aus den Herren *H. L. LeRoy*, ETH-Zürich, *A. Linder*, Genf, und *F. Schwarzenbach*, Chur, gebildet hat, welche Forscher beraten will, wie sie bereits bei der Erarbeitung der Zielsetzung für ein neues Forschungsprogramm die Art und die Möglichkeit der Auswertung des Resultats einbeziehen können. Die praktische angewandte Statistik – nicht zu verwechseln mit der mehr theoretischen mathematischen Wahrscheinlichkeitstheorie – liefert dazu die dringend notwendigen Beurteilungskriterien, unter anderem aber auch die häufige Erkenntnis, dass man von einem einzigen Forschungsprojekt gar nicht zu viele schlüssige Resultate erwarten kann.

Schliesslich sei erwähnt, dass kürzlich in Brüssel die «International Association for Environmental Coordinators» (Präsident *H. Gysin*, Binningen BL) gegründet wurde, in welcher sich Wissenschaftler aus der

Industrie, von Hochschulen und von öffentlichen Stellen mit den juristischen und wissenschaftlichen Fragen der ökologischen Anforderungen an Chemikalien befassen, wobei die Bestimmbarkeit und die Aussagefähigkeit von Grenzwerten diskutiert werden. Es sei im folgenden gestattet, für drei als Beispiele ausgewählte Spezialbereiche, welche der Chemie näherstehen, noch etwas vermehrt auf die Problematik einzugehen:

- Forschungslücken im Bereiche der Spurenanalytik
- Forschungslücken im Bereiche der Lufthygiene
- Die Optimalisierung des Systems privater Verkehr – Automobilkonstruktion – Treibstoffzusammensetzung und -verbrauch und Automobilabgase.

Leider kann jedoch im Rahmen dieser Übersicht zu wenig in Details eingegangen werden, so dass einige Probleme zu wenig konkret dargestellt und analysiert sind.

##### 5. Forschungslücken im Bereiche der Spurenanalytik (Abb.2)

Schon der Schweizerische Wissenschaftsrat hat 1973 vorgeschlagen [18], die Entwicklung der analytischen Wissenschaften sowohl auf der Stufe der Grundlagenforschung als auch durch das Studium der vielfachen Probleme von Methodik und Instrumentation zu fördern. Besonders hervorgehoben wurden Anwendungen wie die Regeltechnik, die Messung der Umweltverschmutzung und die medizinische Diagnostik. Auch Gesetze und Verordnungen über den Umweltschutz können zum Teil erst wirksam werden, wenn die notwendige wissenschaftliche Basis zur Formulierung von Zielsetzungen (zum Beispiel von Grenzwerten) erarbeitet ist. Daraus ergeben sich für die Analytik dringend zu schliessende Forschungslücken [19]. Am 4. Internationalen Symposium über Fortschritte in der Umwelt-Analytik in Basel, Juni 1974 (das 8. dieser Symposien wird übrigens wieder in der Schweiz und zwar in Genf im April 1978 durchgeführt), wurden folgende Schlussfolgerungen gezogen, welche immer noch aktuell sind:

Der Akzent ist vor allem auf eine Verfeinerung der Methoden zur besseren qualitativen und quantitativen Aussage über einzelne Komponenten zu setzen. Eine kritische Betrachtung der zur Verfügung stehenden Methoden zeigt, dass zwar für die Bestimmung von Hauptbelastungen wie beispielsweise Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxide und gewisse Schwermetalle genügend leistungsfähige Analysengänge vorhanden sind. Die Untersuchung von in Spuren auftretenden Komponenten und deren spezifischen Formen und Wechselwirkungen bietet jedoch noch viele Schwierigkeiten und verlangt weitere Entwicklungsarbeit. Diese Kenntnisse sind unter anderem notwendig, um die Wirkung von Belastungen abzuschätzen und toxi-

kologische sowie ökologische Grenzwerte festsetzen und durchsetzen zu können. Wichtige Aufgaben sind:

- Studium der Komplexität der Umweltschutzproblematik und in diesem Zusammenhang der Aussagefähigkeit von Messresultaten (zum Beispiel Berücksichtigung von Probenahmenfehlern und anderer Fehlergrenzen),
- vergleichende Studien über analytische Methoden anorganischer und organischer Kontaminationen,
- da die heutigen Methoden zur Lösung vieler Umweltschutzprobleme noch ungenügend sind, ist eine weitere Entwicklung in Richtung substanzspezifischer und vermehrt automatisierbarer Methoden notwendig. Hingegen sind komplizierte Spurenanalytensysteme, die teure, schlecht durchschaubare Grossanlagen erfordern, von geringerem Interesse, weil Analysen in der Regel dezentralisiert und flexibel durchgeführt werden müssen.

Nun ist es ja nicht so, dass in der Schweiz bisher keine umweltanalytischen Arbeiten im Gange waren. Die Bestandsaufnahme [3] hat vielmehr ergeben, dass 204 Projekte spurenanalytische Messresultate und Rückstandsbestimmungen, 34 Projekte die Entwicklung von Apparaten und 128 Projekte die Entwicklung von umweltanalytischen Methoden betrafen. In den vergangenen zwanzig Jahren hat denn auch die Spurenanalytik grosse Fortschritte gemacht [20] und hat damit einen grossen Teil des modernen technologischen Umweltschutzes erst ermöglicht. Manche Messungen sind so einfach geworden, dass eine gewisse Gefahr besteht, Apparate anzuschaffen und mit Messen zu beginnen, ohne sich der jeweiligen Problematik vollbewusst zu werden. Während das analytische Verfahren bei Verwendung gewarteter und geeichter Instrumente in der Regel genügend genau ist, treten Fehler bei der Probenahme auf, welche bezüglich Repräsentativität und bezüglich Reproduzierbarkeit verbessert werden müssen. Besonders wichtig ist es aber Fortschritte beim Aussagewert und in der Erkennung der Bedeutung der analytischen Resultate zu machen [15, 20]. Leider haben die Erkenntnisse über die Interpretation der Messresultate (Wirkung der Schadstoffe) oft mit der Entwicklung der analytischen Methoden nicht Schritt gehalten. Nur wenn man sich über die Wirkungsmechanismen der Belastungen und ihrer Abbauprodukte Gedanken macht, kann man die Relevanz von analytischen Untersuchungen in Abhängigkeit des Konzentrationsbereichs überprüfen. Dazu gehört auch die Selektivität der Identifizierung [21].

Zum Beispiel genügt es nicht einfach die Summe der Kohlenwasserstoffe zu bestimmen und relativ ungiftige Aliphaten (wie das natürliche Methan) und die unterschiedlich gefährlichen Aromaten (Benzol, Benzolhomologe und polycyclische Aromaten) unbesehen zusammenzuzählen (siehe auch Tabelle 5). In der Abwassertechnik wird der Phosphorgehalt der Phosphatbelastungen bestimmt. Dabei hat man es mit sehr unter-

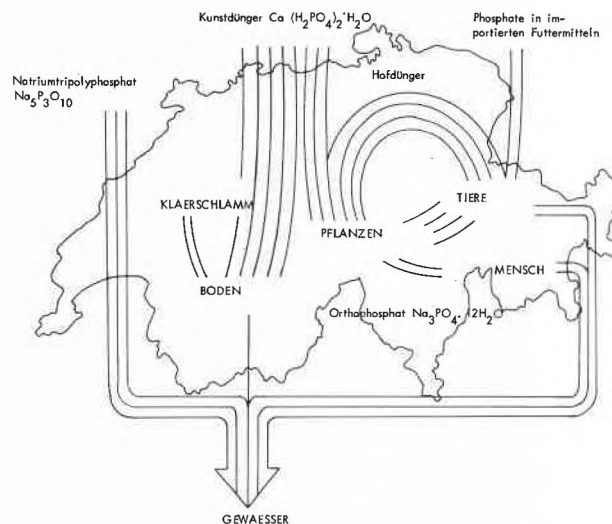


Abb. 3: Phosphatmassenbilanzen

schiedlichen Verbindungen zu tun, die unverständlicherweise einfach zusammengezählt werden (Abb. 3). In der Schweiz gelangen zum Beispiel jährlich entsprechend etwa 6000 Tonnen Phosphor besonders leicht wasserlösliches Pentanatriumtriphosphat  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (technische Bezeichnung: Natriumtripolyphosphat mit dem Molekulargewicht 368 und einem Phosphorgehalt von 25,3%) aus Detergentien in die Abwässer. Entsprechend einer Menge von 22000 Tonnen Phosphor werden jährlich Kunstdünger verwendet, zum Beispiel in Form des relativ schwer löslichen Superphosphats  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit einem Molekulargewicht von 252 und einem Phosphorgehalt von 24,6%. Dieses wird, soweit es von den Pflanzen nicht aufgenommen wird, im Erdboden adsorbiert und zurückgehalten. Die Verluste im Sickerwasser sind äusserst gering. Sickerwasser enthält sogar weniger Phosphor als Regenwasser. Schliesslich produzieren Menschen und Tiere physiologisch tertiäres Natriumorthophosphat entsprechend etwa 30000 Tonnen Phosphor. Dieses Orthophosphat  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  besitzt eine mittlere Wasserlöslichkeit, ein Molekulargewicht von 380 und einen Phosphorgehalt von 8,2%. Von diesen Mengen gelangen Phosphate entsprechend etwa 4000 Tonnen Phosphor direkt in die Gewässer, während der grössere Teil als Hofdünger verwendet wird und dann wie der Kunstdünger über die Pflanzen in den Kreislauf zurückgelangt oder im Erdboden adsorbiert wird. Neuerdings wird auch noch Klärschlamm mit einem Phosphorgehalt von etwa 2000 Tonnen zum Düngen verwendet.

Ein für die Problematik typisches Beispiel ist sodann die Bleibelastung. Einerseits sind in der Schweiz über 52 Forschungsprojekte über Blei im Gange [3], zum Teil ungenügend koordinierte und zersplitterte Arbeiten. Andererseits ist eine Eidgenössische Expertenkommission unter anderem zum Schluss gekommen [22], dass die Erfassung der tatsächlichen Umweltbelastung mit Blei und die Kenntnisse über die Auswirkungen des Bleis noch Lücken aufweisen. Deshalb

Tabelle 5: Grössenordnung der Toxizität bei Inhalation einiger Umweltbelastungen<sup>1</sup>

	Benzol	Toluol	Xylol	Blei
Akute tödliche Dosis	15–65 g/m <sup>3</sup>	5–50 g/m <sup>3</sup>	10–60 g/m <sup>3</sup>	0,8 g/m <sup>3</sup> <sup>2</sup>
Akute Vergiftungen (Nervensystem, Bewusstlosigkeit, Schlafstörung)	0,6–3 g/m <sup>3</sup>	0,4–4 g/m <sup>3</sup>	1,3–4 g/m <sup>3</sup>	0,03–10 mg/m <sup>3</sup> <sup>3</sup>
Chronische Vergiftungen (Blutkrankheiten, Leukämie, Chromosomenveränderungen; Zytotoxizität = Erhöhte Anfälligkeit für Inhalationskrankheiten)	0,05–2 g/m <sup>3</sup> und mehr	3–20 g/m <sup>3</sup> <sup>4</sup>	3–20 g/m <sup>3</sup> <sup>4</sup>	0,007 mg/m <sup>3</sup> <sup>5</sup>
Geruchsschwelle	3–5 mg/m <sup>3</sup>	0,1–2 mg/m <sup>3</sup>	0,6–0,7 mg/m <sup>3</sup>	–
Veränderungen der elektrischen Aktivität im Hirn bzw. von biochemischen Aktivitäten	1–2 mg/m <sup>3</sup>	0,6 mg/m <sup>3</sup>	0,2 mg/m <sup>3</sup>	Veränderung im ALA-metab. 0,004 mg/m <sup>3</sup> <sup>6</sup>
Maximale Immissionskonzentration				
– Sowjet-Union 1960	0,8 mg/m <sup>3</sup>	0,6 mg/m <sup>3</sup>	0,2 mg/m <sup>3</sup>	0,002 mg/m <sup>3</sup>
– BRD 1966/1974	cancerogen	20 mg/m <sup>3</sup>	20 mg/m <sup>3</sup>	0,0015–0,003
– Californien 1970				0,0015 mg/m <sup>3</sup>

<sup>1</sup> G. Fodor 1972, G. Büttner 1974, E. Merian 1974.<sup>2</sup> z. B. G. Roush, New Orleans 1972.<sup>3</sup> Symposium Amsterdam 1972; monograph «Lead» 1972.<sup>4</sup> Risikobeurteilung unsicher, da bekanntgewordene Vergiftungen z. T. auf verunreinigte Lösungsmittel zurückführbar sind.<sup>5</sup> z. B. Vers. H. Schlipkötter und Mitarbeiter 1972–1976.<sup>6</sup> z. B. L. Golberg, Albany N. Y., 1972.

sollten entsprechende Untersuchungen unbedingt gefördert und koordiniert werden. Im deutschen UFOPLAN 76 [12] ist kein unterstützungswürdiges Vorhaben über Blei erwähnt, wahrscheinlich weil seit der Einführung des zweiten deutschen Bleibenzingesetzes die Umweltbelastung zurückgegangen ist. Was weiss man nun und was weiss man nicht? Im kalifornischen Programm 1970 wurde für die Bleibelastung ein maximales Monatsmittel von 1,5 µg Blei/m<sup>3</sup> Luft festgelegt. Die deutsche Bundesregierung verwendet gemäss VDI-Richtlinie 2310 MIK-Werte von 1,5 µg/m<sup>3</sup> (Jahresmittel) und von 3 µg/m<sup>3</sup> (Tagesmittel). Diese Grenzwerte lassen sich nicht eindeutig wissenschaftlich begründen (Tabelle 5). In der Schweiz findet man in engen Strassenschluchten 4 µg und mehr Blei/m<sup>3</sup>, worin sich allerdings Menschen nicht ständig aufhalten. Der Blutbleigehalt der schweizerischen Bevölkerung schwankt zwischen 5 und 20 µg Blei/100 cm<sup>3</sup>, vereinzelt findet man aber Werte zwischen 30 und 40 µg Blei/100 cm<sup>3</sup> [23]. Man weiss bis jetzt nicht, warum in diesen Einzelfällen so hohe Blutbleigehalte gefunden werden. In der Arbeitsmedizin nimmt man an, dass Krankheitsercheinungen erst ab einem Blutbleispiegel von 70 µg/100 cm<sup>3</sup> auftreten. Es gibt aber wissenschaftliche Untersuchungen, nach welchen ernsthafte Störungen – vor allem bei Kleinkindern und gewissen besonders empfindlichen Bevölkerungsgruppen – ab 30 µg/100 cm<sup>3</sup> möglich sind. Im allgemeinen weiss man nicht, wer vorweg besonders empfindlich ist. Man weiss auch zu wenig über die zusätzliche Wirkung von durch Inhalation aufgenommene Bleiverbindungen – die Hauptmenge wird ja oral mit der Nahrung zu sich genommen, über die zytotoxische Wirkung auf die Alveolarmakrophagen (Abwehrzellen in den Lungenbläschen) der Lunge und über die Einwirkungen auf das Nervensystem und das kindliche Gehirn. Man weiss auch zu wenig über syn-

ergistische Effekte. Schliesslich wäre es auch notwendig, zwischen den verschiedenen anorganischen und organischen Bleibelastungen in ihren verschiedenen physikalischen Formen sowohl bei der Messung wie bei der Abklärung ihrer Wirkungen vermehrt zu differenzieren. Hingegen dürften weitere Bleibestimmungen in der Luft, auf Pflanzenablagerungen und im Blut von Menschen und Tieren ausser der Überwachungsnotwendigkeit wenig neue Erkenntnisse bringen. Wichtig wäre es aber, wie bei anderen Umweltforschungsfragen für einen internationalen Erfahrungsaustausch und für das sorgfältige Studium, auch der ausländischen Literatur mehr Zeit zu widmen.

## 6. Forschungslücken im Bereiche der Lufthygiene (24) (Tabelle 6)

Im Zusammenhang mit der Erfassung der Umweltforschungstätigkeit in der Schweiz wurde festgestellt [3], dass vor allem Erkenntnislücken bestehen bei der

- Erforschung und Bedeutung örtlicher meteorologischer Verhältnisse, Massenbilanzen von wichtigen Umweltbelastungen,
- Auswertung der vorhandenen Unterlagen zur Bestimmung von Immissionsgrenzwerten,
- Erarbeitung von vernünftigen Überwachungsvorschlägen,
- Bereitstellung wissenschaftlicher ökotoxikologischer Versuchsergebnisse über spezifische Belastungen (inkl. Wechselwirkungen),
- apparative Verbesserung der Luftreinhaltung.

Wie bereits erwähnt unterstützt der deutsche UFOPLAN 76 besonders Forschungen über Luftreinhaltung. Dabei werden acht Aktivitäten unterschieden [12] (Tabelle 6):

Tabelle 6: Forschungslücken Lufthygiene SAGUF 1974

- Örtliche meteorologische Verhältnisse
  - Massenbilanzen wichtiger Umweltbelastungen
  - Unterlagen für Immissionsgrenzwerte
  - Erarbeitung vernünftiger Überwachungsvorschläge
  - Ökotoxikologische Daten und Wechselwirkungen
  - Apparative Verbesserung der Luftreinhaltung
- Kenntnislücken bei spezifischen Belastungen
- Gasförmige Belastungen: NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, HCl, HF, Kr-85, J-129, H<sub>3</sub> (Tritium), Kohlenwasserstoffe, CCl<sub>x</sub>F<sub>y</sub>
  - Schwebestäube und Aerosole: Sulfit- und Sulfationen, Blei, Beryllium, chlororganische Verbindungen, Pneuabrieb, Pollen, Bakterien, Flammschutzm.
  - Kombinationseffekte (Synergismen, Antagonismen, Carcinogenese, Mutagenese)
- Zum Vergleich: Aktivitäten, die in der BRD unterstützt werden (UFOPL)
- Medizinischer und biologischer Immissionsschutz
  - Überwachung der Luftreinhaltung
  - Bekämpfung von Schadstoffemissionen der Industrie und der privaten Haushalte
  - Technik der Luftreinhaltung
  - Entgiftung von Kraftfahrzeugen (vor allem Verbesserungen an der Quelle)
  - Umweltschutz bei der Energieerzeugung
- 
- Medizinischer und biologischer Immissionsschutz (36 Vorhaben),
  - Überwachung der Luftreinhaltung (19 Vorhaben über Emissionsmessverfahren, 6 Vorhaben über Immissionsmessverfahren, 10 Vorhaben über Ausbreitung und Luftverunreinigungen, 5 Vorhaben über physikalisch-chemische Umwandlungen, 9 Vorhaben über Immissions- und Emissionserhebungen),
  - Bekämpfung von Schadstoffemissionen der Industrie und der privaten Haushalte (41 Vorhaben),
  - Technik der Luftreinhaltung (14 Vorhaben zum Teil rechtsbezogen),
  - Entgiftung von Kraftfahrzeugen (16 Vorhaben über Systemuntersuchungen, Mess- und Prüfverfahren und vor allem über Verbesserungen an der Quelle),
  - Bekämpfung der Luftverunreinigung im Verkehrsbereich (bezieht sich auf den Schienenverkehr, den Wasserverkehr und den Luftverkehr),
  - Umweltschutz bei der Energieerzeugung (8 Vorhaben hauptsächlich über Abwärmeprobleme und atmosphärische Auswirkungen),
  - Planung der Luftreinhaltung (2 Vorhaben).

Bei vielen dieser Vorhaben wird naturgemäss die Chemie ganz oder teilweise angesprochen. Während man über Schwefeldioxid, deren Folgeprodukte Sulfit, Sulfate und Schwefelsäure, sowie über Kohlenmonoxid schon relativ viel weiss, bestehen relevante Wissenslücken bei den gasförmigen Luftbelastungen Stickoxid, Ozon, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Kohlenwasserstoff, radioaktivem Krypton, radioaktivem Jod und Tritium. Für viele chronische Krankheiten sind Schwebestäube wahrscheinlich kritischer als gasförmige Belastungen, besonders jene, die sich akkumulieren. In diesem Zusammenhang seien neben den genannten Blei-, Sulfit- und Sulfatbelastungen andere Metalle wie Cadmium,

Beryllium, chlororganische Verbindungen, Pneuabrieb, Pollen und Bakterien erwähnt. Dabei spielt die jeweilige Lebensdauer des Aerosols und dessen Verteilungsgleichgewicht in monomolekular verteilte und in verschiedenen aggregierte Formen eine wichtige Rolle. Bei den in vielen Ländern nicht mehr verwendeten DDT und PCB ist nicht klar, welche Gefahr die in der Umwelt noch vorhandenen Mengen darstellen. Ungelöste Fragen ergeben sich bei Kunststoffzusätzen – wie bromierten Analogon von Pestiziden und PCB –, welche erst allmählich und im Gegensatz zu landwirtschaftlichen Hilfsprodukten nur teilweise in die Umwelt gelangen. Neuerdings hat Hexachlorbenzol als Umweltbelastung Bedeutung erlangt, wobei man über dessen Herkunft nur wenig weiss. Die grössten Kenntnislücken bestehen bei synergistischen Effekten, auf welche man oft nur zufällig stösst. Es ist zudem noch offen, bei welchen Konzentrationen von Schadstoffen in Kombination Nulleffektgrenzen zu erwarten sind. Dabei sind die Belastung des Menschen und seiner Umwelt und das zentrale Problem der Umweltkarzinogenese praktisch immer Kombinationswirkungen [21], wobei solche ja auch aus der Biochemie mehrerer Arzneimittel bekannt sind [25]. Als Beispiele seien die Einflüsse auf Abwehrmechanismen – die Zytotoxizität wurde bereits erwähnt – und auf Enzymsysteme genannt. Metallionen sind in Spuren zum Teil essentiell, in geringfügig erhöhten Mengen je nach Aufnahmemechanismus toxisch und wirken gegenseitig oft antagonistisch, manchmal aber auch synergistisch [23]. Dass systematische Untersuchungen über Karzinogenese, Mutagenese und Teratogenese bei chronischen Einwirkungen bei der Gesamtbelastung des Organismus mit kleinen und kleinsten Mengen unterschiedlicher Schadstoffe notwendig sind, ist allgemein bekannt. Durch weitere Forschung an Aktivierungs- und protektiven Inaktivierungsmechanismen – wie zum Beispiel an selektiven Enzyminduktionen – können Anhaltspunkte für Schwellenwerte und für präventives Eingreifen gewonnen werden. Die Beantwortung vieler Fragen werden auch in Zukunft höchste Anforderungen an die Umweltforschung – insbesondere an die Spurenanalytik, an die Biochemie und an die Umwelttoxikologie – stellen, was das Setzen von Prioritäten und den vollen Einsatz von Wissenschaftlern bei der Beantwortung aktueller Probleme reizvoll und sinnvoll macht.

#### 7. Die Optimalisierung des Systems privater Verkehr – Automobilkonstruktion – Treibstoffzusammensetzung - und -verbrauch und Automobilabgase (15, 26)

Der private Verkehr und damit vor allem das Automobil entsprechen einem grossen Bedürfnis der Menschen, indem sie dessen Entfaltungsmöglichkeit durch eine grosse Mobilität stark erhöht haben (Abb. 4). Die damit zusammenhängenden Industrien und Dienstleistungen haben eine grosse wirtschaftliche Bedeutung erlangt und sind aus den heutigen Lebensgewohn-

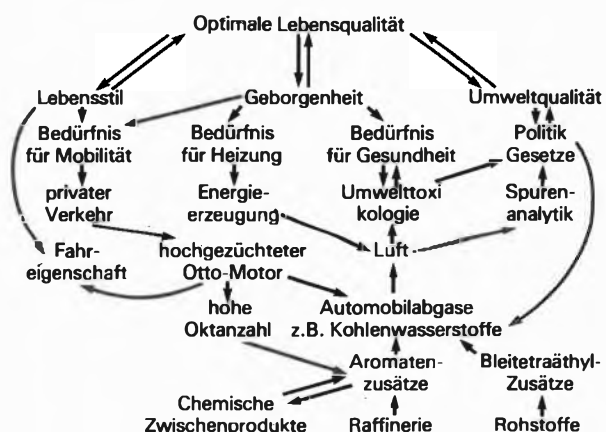


Abb. 4: Subsystem Automobilabgase (E. Merian 1974)

heiten nicht mehr wegzudenken. Und doch haben sich auch für diese Entwicklung Grenzen abzuzeichnen begonnen. Damit, dass das Automobil fast jedem Einzelnen zugänglich geworden ist, ist die Verkehrsdichte zum Teil zu gross geworden, dass kein flüssiger Verkehrsfluss mehr möglich ist und die Unfallgefahren steigen. Eine wesentliche Verdichtung des Strassennetzes durch einen immer teurer werdenden Ausbau ist in Ländern wie der Schweiz nicht mehr möglich. Die Erdölreserven werden früher oder später knapp. Deshalb und aus politischen Gründen steigen die Treibstoffpreise ständig und tragen zu passiven Handelsbilanzen bei. Die Vorteile eines öffentlichen Transportsystems (höhere Sicherheit, geringerer Energieverbrauch pro Personenkilometer, billigstes Transportsystem, wenn alle Kosten – auch die sozialen – berücksichtigt werden) werden plötzlich wieder je länger je mehr erkannt. Gerade wegen seiner hohen Einsatzdichte ist das Automobil in dichten Besiedlungsgebieten zum wichtigsten Umweltbelasten geworden. Alleine in der Schweiz gelangen jährlich etwa 1300 Tonnen Blei, etwa 80000 Tonnen unverbrannte Kohlenwasserstoffe – wovon etwa 6000 Tonnen Benzol, etwa 20000 andere volatile Aromaten und 10 Tonnen karzinogene polyzyklische Aromaten – und etwa 50000 Tonnen Stickoxide aus dem Privatverkehr in die Atmosphäre (siehe auch Tabelle 5). Die eingetretene Verkürzung der Lebensdauer der Fahrzeuge hat zwar die Wirtschaftlichkeit der Automobilindustrie erhöht, aber zu einem grossen Materialverschleiss geführt.

Entsprechend den neuen Gegebenheiten und Erkenntnissen wird es notwendig sein, das Konzept des Systems Automobil-Treibstoff rasch zu überdenken und es neu zu optimieren. Es besteht nicht mehr das gleiche Interesse für immer teurere Einheiten mit immer stärkerer Leistung, welche Tendenz durch ein unglückliches Besteuerungssystem nach Hubvolumen gefördert wurde. Leider sind Automobilkonstruktionen und Treibstoffzusammensetzungen – zum Teil in falscher Richtung – soweit verfeinert optimiert worden, dass das ganze System nur noch wenig flexibel ist. Es ist sehr teuer geworden, bei den Fließbändern und in den

Raffinerien nachträglich wesentliche Änderungen vorzunehmen. Deshalb ist aber auch die freie Marktwirtschaft von den Produzenten eingeschränkt worden, und es ist zum Beispiel noch nicht möglich, die in Japan und in den USA im Betrieb stehenden umweltgerechtesten Fahrzeugtypen in der Schweiz zu kaufen. Aber auch das einzelne Fahrzeug ist heute so hochgezüchtet worden, dass es in Industrieländern nur noch unter gewissen Voraussetzungen betrieben werden kann. Ist es ein Fortschritt, wenn in der Schweiz zu 83% Superbenzin mit einer Oktanzahl von 98 und nur zu 17% mit Normalbenzin mit einer Oktanzahl von 92 gefahren wird, während in den USA die Verteilung 20% Superbenzin mit Oktanzahlen von 95 bis 98, 69% Normalbenzin mit Oktanzahlen von 90 bis 94 und 11% unverbleites Benzin mit Oktanzahlen von 87 bis 93 beträgt? In den Entwicklungsländern steht in der Regel überhaupt nur ein Normalbenzin mit einer Oktanzahl von 81 bis 83 zur Verfügung, und jedes Fahrzeug muss dort unter schwierigsten Verhältnissen gefahren werden können. Wenn man daran denkt, dass auch in Mitteleuropa das Superbenzin 1952 noch eine Oktanzahl von 83 hatte [26], so muss man bei der Erarbeitung eines neuen Konzepts die Nachteile dieser Entwicklung (geringere Umweltfreundlichkeit, geringere Flexibilität im Betrieb, grössere Kosten und Verluste in den Raffinerien) berücksichtigen).

Erstrebenswert sind somit sichere und langlebige Fahrzeuge, die für ein optimales Fahrverhalten zwischen 0 und 140 km/h optimiert sind. Höhere Leistungsanforderungen mögen ein Propagandaargument sein, entsprechen aber nicht einem Bedürfnis. Dafür sollen die Automobile ein Minimum an Brennstoff verbrauchen und zwischen 0 und 50 km/h im Ortsverkehr leicht zu fahren sein, das heisst die Schaltsysteme sind diesen Bedürfnissen anzupassen. Gleichzeitig lassen sich die Abgas- und Lärmemissionen minimalisieren. Es wäre auch zu überdenken, welche Oktanzahl unter Berücksichtigung des Gesamtsystems Erdölvorräte – wirtschaftliche Raffinerie – den Bedürfnissen angepasstes Automobil – Flexibilität bei veränderten Rohstoff- und Liefersituationen und bei veränderten Fahrbedingungen wirklich optimal ist. Wahrscheinlich käme man dann dazu, den Verbrauch von Normalbenzin und von Dieselöl zu fördern. Interessanterweise unterstützt die deutsche Bundesregierung im UFOPLAN 76 neben sieben grundlegenden Vorhaben über Stickoxide, über organische Belastungen inkl. Kanzerogene und über epidemiologische Untersuchungen 16 Vorhaben über die Entgiftung von Kraftfahrzeugen, wie bereits erwähnt vor allem über Verbesserungen an der Quelle [12]. Mit einer solchen Neuorientierung werden sich für die Erdölchemie ohne Zweifel viele interessante Problemstellungen ergeben. Diese werden aber auch wegen der Verknappung der Erdölvorräte auf uns zukommen, so dass rechtzeitig Alternativen für den wichtig gewordenen Treibstoffmarkt gefunden werden müssen [26]. An sich sind ja flüssige Treibstoffe für Automobile be-

sonders bewährt, und man muss berücksichtigen, dass das investitionsintensive Verteilersystem für flüssige Treibstoffe bereits existiert. Man wird deshalb auch in Zukunft mit flüssigen Treibstoffen fahren wollen. Einerseits wird man dabei an die Verwendung anderer Treibstoffe wie synthetisches Methanol denken, wobei zu berücksichtigen ist, dass heute einzelne Tankanlagen aber auch Leitungssysteme in Automobilen nicht methylalkoholbeständig sind, so dass sie rechtzeitig angepasst werden müssen. Andererseits ist die Kohleverflüssigung wieder aktuell geworden. Zum Beispiel wurden in den USA von der Energy Research and Development Administration ERDA zunehmende Forschungsunterstützungen für Kohleverflüssigungsprozesse bewilligt (1965: 4 Mio \$, 1973: 12 Mio \$, 1975: 54 Mio \$). In Südafrika, wo Kohle besonders billig ist, sind bereits zwei Grossanlagen in Betrieb. Vorkalkulationen zeigen, dass in Zukunft auch das verbesserte Fischer-Tropsch-Verfahren wirtschaftliche Aussichten hat, bei welchem Kohle zuerst vergast und das Synthesegas katalytisch verflüssigt wird. Diesen Verfahren sind allerdings auch wieder Grenzen gesetzt. Auf der einen Seite betragen die Produktionskosten von Benzin aus Erdöl zur Zeit 27 DM/Gcal und von synthetischem Benzin aus Kohle zur Zeit 65 DM/Gcal. Auf der anderen Seite ergeben sich Mengenprobleme, denn zum Beispiel müsste man in der deutschen Bundesrepublik für jährlich 20 Mio. Tonnen Treibstoffe jährlich 100 Mio. Tonnen Kohle verarbeiten – mehr als je jährlich in der Bundesrepublik gefördert wurde – und 40 Milliarden DM investieren. Da sich die Verteilungs- und Vertriebskosten und die Warensteuern nicht verändern, ist natürlich die Verteuerung des Endproduktes nicht proportional, um so mehr als Benzin aus Erdöl und Ölschiefer auch noch teurer werden wird.

Gerade das Beispiel des Systems Privater Verkehr zeigt, wie man solche Systeme vermehrt ganzheitlich und multidisziplinär betrachten muss, und dass sich für alle Disziplinen – auch die Chemie – wichtige und reizvolle Forschungsprobleme ergeben. Leider gibt es aber auch hier nicht unbedingt wissenschaftlich eindeutig bestimmbare Auswahlkriterien für die Relevanz von Projekten. Mit einer längerfristigen Betrachtungsweise wird man aber pragmatisch und iterativ zum Ziel kommen, wobei man kurzfristige Optimalisierungen immer interdisziplinär auf ihre langfristige Brauchbarkeit hin bewerten muss, um Fehlentscheidungen zu vermeiden und um nicht am falschen Ort zu sparen. Da das Forschungspotential immer auch aus der Kreativität seiner Wissenschaftler besteht, sind dazu als Voraussetzung breite wissenschaftliche Kenntnisse und Erfahrungen notwendig, was eine ständige Weiterbildung erfordert. Auch aus diesem Grunde wird es in den nächsten Jahren reizvoll und notwendig sein, sich vertieft mit der Umweltproblematik zu befassen, um diese ebenso wie die sozio-ökonomischen Probleme besser zu verstehen und daraus die wahrscheinlich richtigsten Massnahmen abzuleiten.

#### Literaturverzeichnis \*

- 1 Siehe zum Beispiel *H. U. Scherrer*, «Massnahmekatalog Verkehr und Siedlung der Erhaltung der Umweltqualität der SGU», Schweiz. Bauzeitung 91, Nr. 50, 1220 (1973).
- 2 *E. Merian*, «Umweltforschung: Ergänzende Kommentare zum Forschungsbericht 1973 des Schweizerischen Wissenschaftsrates», Chemische Rundschau 27, Nr. 13 vom 27. März 1974, und «Bestandesaufnahme in der Umweltforschung», NZZ Nr. 106 vom 10. Mai 1975.
- 3 Die Kataloge sind erhältlich beim Eidgenössischen Amt für Umweltschutz, Laupenstrasse 20, 3008 Bern.
- 4 Der holländische Umweltforschungskatalog «TNO-Milieu-Onderzoek 1975» ist beim TNO-Complex Zuidpolder, Schoemakerstraat 97, Postbus 186, Delft, erhältlich. Der deutsche Umweltforschungskatalog UFOKAT 1975 ist beim Erich Schmidt Verlag, Herforder Strasse 10, D-48 Bielefeld 1, erhältlich. Der britische Umweltforschungskatalog «Register of Research 1975» ist bei der Headquarters Library, Department of the Environment, 2 Marsham Street, London SW1P 3EB, erhältlich.
- 5 *E. Merian*, «Umweltforschung in Deutschland, in Holland, in Belgien, in Grossbritannien und in der Schweiz, unter besonderer Berücksichtigung der Verkehrsabgabe», Chemische Rundschau 29, Nr. 14 vom 31. März 1976 und Nr. 42 vom 13. Oktober 1976.
- 6 *E. Merian*, «Der schweizerische Beitrag zur Umweltforschung im Bereich der Abfallbewirtschaftung», Chemische Rundschau 28, Nr. 44 vom 29. Oktober 1975.
- 7 *E. Merian* «Alternative Energieträger und Umweltschutz, Zusätzliche Forschung ist notwendig», plan 33, Nr. 7/8 vom August 1976.
- 8 *G. Fülgraff*, «Bewertung von Risiken in der Gesundheit», Chemische Rundschau 29, Nr. 36 vom 1. September 1976.
- 9 Umwelt-Vademecum-Schweiz 1975, erhältlich beim Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Umweltschutz, Merkurstrasse 45, 8032 Zürich, siehe auch *E. Merian*, «Umweltprobleme und Umweltforschung in der Textilindustrie», Textilveredlung 10, Nr. 6, 221 (1975) und diverse Publikationen von *R. Gächter*, EAWAG, 8600 Dübendorf.
- 10 *Kl. Scholder* et al., Tübingen, «Beiträge zur Umweltforschung» des Senatsausschuss für Umweltforschung der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Harald Boldt Verlag 1976, siehe auch *E. Merian* «Gefährliche Stoffe am Arbeitsplatz», Chemische Rundschau 28, Nr. 31 vom 30. Juli 1975 und «First Chemical Congress of the North American Continent Mexico 1975», Chemische Rundschau 29, Nr. 7 vom 11. Februar 1976.
- 11 *D. Altenpohl*, «Möglichkeiten und Grenzen der Technologie-Planung», Umschau-Verlag, Frankfurt am Main 1975, sowie *M. V. Jones*, «The Methodology of Technology Assessment», The Futurist, February 1972, und das «Seminar of the Environmental Management of Products and Technology» des Centre d'Etudes Industrielles, Genève 1976.
- 12 UFOPLAN 76, erhältlich beim Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, D-1 Berlin 33.
- 13 Siehe zum Beispiel Vortrag des Sekretärs der ETAD, *O. Rüttner*, Clarastrasse 4/6, 4058 Basel, «The Organizational Response of Industry to the Environmental Challenge: The Case of ETAD» am 1. Oktober 1976 am Centre d'Etudes Industrielles in Genève.
- 14 Union Carbide Environmental Impact System, press release of the Public Relations Department, Union Carbide Corporation, 270 Park Avenue, New York, NY 10017, USA.
- 15 *E. Merian*, «Environmental Pollution by Hydrocarbon Compounds in its Relationship with Eco-toxicology», Chemische Rundschau 27, Nr. 42 vom 16. Oktober 1974.

\* Wir haben darauf verzichtet, die von unserer Norm abweichende Zitierung zu ändern.

- 16 Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. A. S. Stern, Chapel Hill, NC 27514, sowie A. Ciotto, Zürich, Vorträge am 12. September 1975 und 10. September 1976 in Zürich.
- 17 Siehe auch E. Merian, «Biometrie und Umweltforschung, Seminar der Internationalen Biometrischen Gesellschaft», Chemische Rundschau 28, Nr. 48 vom 26. November 1975.
- 18 Forschungsbericht 1973 des Schweizerischen Wissenschaftsrats, Band 1, Seite 55, und Band 2, Seite 42.
- 19 Siehe zum Beispiel «Umweltforschung in der Schweiz 1974, Band 3» [3], Seiten 115 ff, 118 ff und 140 ff sowie Kl. Scholder et al., Tübingen, «Beiträge zu Umweltforschung», Harald Boldt Verlag 1976 und UFOPLAN 76 [12], Seiten 91 ff.
- 20 Siehe zum Beispiel E. Merian, «Fifth and Sixth Symposium on Recent Advances in the Analytical Chemistry of Pollutants Jekyll Island and Vienna», Chemische Rundschau 28, Nr. 27 vom 2. Juli 1975, und 29, Nr. 23 vom 2. Juni 1976, «Biochemische Analytik München 76», Chemische Rundschau 29, Nr. 21 vom 19. Mai 1976, «Säulen-Flüssigkeitschromatographie Esslingen», Chemische Rundschau 29, Nr. 34 vom 18. August 1976, «Wasseranalysetechnik Esslingen», Chemische Rundschau 29, Nr. 42 vom 13. Oktober 1976, und «Laser in der Messtechnik Esslingen», Chemische Rundschau 29, Nr. 50 vom 8. Dezember 1976.
- 21 Kl. Scholder et al., Tübingen, «Beiträge zur Umweltforschung», Harald Boldt Verlag 1976.
- 22 Bericht der Arbeitsgruppe für Fragen des Motorenbenzins zuhnden des Eidgenössischen Departementes des Innern «Motorenbenzin und Umwelt», Juli 1976.
- 23 Siehe zum Beispiel «Lufthygienische Untersuchungen in der Schweiz», Bericht E. Merian, Chemische Rundschau 29, Nr. 47 vom 17. November 1976, sowie ältere Untersuchungen an verschiedenen schweizerischen Instituten und private Mitteilungen und «Die klinische Chemie und die chemische Toxikologie von Metallen», Chemische Rundschau 30, Nr. 23 vom 8. Juni 1977.
- 24 E. Merian, «Auswahlkriterien für relevante Forschungsprojekte auf dem Gebiet der Lufthygiene», Chemische Rundschau 29, Nr. 47 vom 17. November 1976.
- 25 Siehe zum Beispiel E. Merian, «Tenth International Congress of Biochemistry Hamburg», Chemische Rundschau 29, Nr. 39 vom 22. September 1976.
- 26 E. Merian, «Ökologische Systemsicherheit», Chemische Rundschau 27, Nr. 46 vom 13. November 1974, «Betriebsmittel Kraftstoff in Theorie und Praxis Esslingen», Chemische Rundschau 29, Nr. 51/52 vom 15. Dezember 1976 und «3rd International Symposium on Large Chemical Plants and 1st International Symposium on Materials and Energy from Refuse Antwerpen 1976», Chemische Rundschau 30, Nr. 1/2 vom 12. Januar 1977.
- 27 W. Bodmer, c/o Wirtschaftsförderung, 8034 Zürich, «Arbeitsgruppe Gesellschaftliche Zielsetzung, Untergruppe Ökologie».
- 28 F. Korte, «Chemie und Umwelt», Chimia 30, Nr. 3, 160 (März 1976).
- 29 Erlass des Ministers für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, Fr. Farthmann, vom 20. September 1976.
- 30 M. Thürkauf u. a. m., «Erkenntnisbereich der modernen Naturwissenschaften», NZZ Nr. 231 vom 2. Oktober 1976, Nr. 267 vom 13. November 1976, Nr. 6 vom 8. Januar 1977 und Nr. 18 vom 22. Januar 1977.
- 31 Bericht H. A. «Die Unternehmung im Spannungsfeld der Ansprüche, Ein Symposium des Betriebswirtschaftlichen Instituts der ETH», u. a. mit Kommentaren von Fr. Holm, Präsident des Zentralverbandes der schweizerischen Arbeitgeberorganisationen, NZZ Nr. 15 vom 19. Januar 1977.

## Lagerung nuklearer Abfallstoffe

60 Fachvertreter aus Hochschule, Industrie und Kernforschungszentren, die in einem von der Fachgruppe Nuklearchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) veranstalteten Seminar Mitte März in Gerlos/Tirol sachbezogene Fragen der nuklearen Entsorgung diskutierten, kamen zu folgendem Schluss:

Die chemische Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe ist in allen Betriebsphasen sicher zu beherrschen. Das zeigen die Betriebserfahrungen der «Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe» (WAK) seit 1971 und der Wiederaufarbeitungsanlage Eurochemic in Belgien, die von 1966 bis 1974 mit deutscher Beteiligung betrieben worden ist. Ausserdem bestätigen das auch die Betriebserfahrungen ähnlicher Anlagen in den USA seit 1954, in Frankreich seit 1958 und in England seit 1964.

Die Zwischenlagerung verbrauchter Kernbrennstoffe ist nach dem heutigen Stand der Technik für die Umwelt gefahrlos möglich. Auch bei der Lagerung defekter Brennelemente werden die sogenannten beweglichen Spaltprodukte Jod, Cäsium und Tritium wegen ihrer festen chemischen Bindung im Brennstoff und im Hüllmaterial nur in sehr geringen Mengen freigesetzt und können mit den üblichen chemischen Wasserreinigungs-Verfahren problemlos beherrscht werden. Die Abgabe von Krypton-85 an die Umwelt wird bei der Zwischenlagerung ebenfalls radiologisch bedeutungslos bleiben.

Beim chemischen Aufarbeitungsprozess können die radioaktiven Substanzen im Abgas mit erprobten Methoden der Abgasreinigung in chemischen Anlagen und mit der bekannten Gas-Trenntechnik für Edelgase so weit zurückgehalten werden, wie es die Strahlenschutzverordnung fordert. Die Kontrolle über die radioaktiven Abgase hat aber für das Bundesgebiet im ganzen keine Wirkung – besonders was das Krypton-85 angeht – solange in

anderen Staaten diese Gase unvermindert an die Atmosphäre abgegeben werden.

Das chemische Verhalten der Transurane, des Tritiums und der Elemente Ruthen, Zirkon und Technetium sollte ergänzend untersucht werden, weil damit Aussichten bestehen, das Verfahren weiter verbessern zu können.

Für die Verglasung der hochradioaktiven Abfallstoffe kann unter drei Verfahren gewählt werden. In der Bundesrepublik und im Ausland werden die drei Varianten bereits über Laborversuche hinaus im halbtechnischen Massstab und zum Teil auch schon mit hochradioaktivem Material erprobt.

Die deutsche Strahlenschutzverordnung hat die strengste Auslegung der «Internationalen Kommission für Strahlenschutz» (ICRP) zum verbindlichen Gesetz erhoben. Der Gesetzgeber sollte aber statt der zusätzlich einschränkenden und doch wieder dehnbarer Formulierung für die radioaktive Ableitung, nämlich «so gering wie möglich», den verlangten Aufwand in Mass und Zahl angeben. Gefahrlose Projekte können sonst so lange verhindert werden, bis Verwaltungsgerichte entschieden haben, was «technisch möglich» ist. Ausserdem kann die jetzige Formulierung sogar hemmend auf die innerbetriebliche Entwicklungsbe-reitschaft wirken.

Die im Januar bekannt gewordene Studie über den «grösstmöglichen Störfall» einer Aufarbeitungsanlage sollte überarbeitet werden. Die Aussagen werden stichhaltiger und realistischer sein, wenn dabei die chemischen Eigenschaften der radioaktiven Materie und alle nicht vernachlässigbaren Gesetzmässigkeiten der Natur berücksichtigt werden.

In der Bundesrepublik ist genügend Wissen und sind ausreichende Erfahrungen vorhanden, um eine grosstechnische Aufarbeitungsanlage für abgebrannte Kernbrennstoffe bauen und sicher betreiben zu können.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Konstituierung des Vorstandes 1977/80

Der an der Generalversammlung vom 5. Februar 1977 für eine neue Amtsdauer von 3 Jahren gewählte Vorstand hat sich an seiner Sitzung vom 23. April 1977 wie folgt konstituiert:

Ehrenpräsident:	Dr. M. Lüthi
Präsident:	Dr. M. Rutishauser
Vizepräsident:	Prof. Dr. T. Gäumann
Quästor:	W. Burri Ing. Chem.
Aktuar:	P. Koller dipl. Chem. HTL
Beisitzer:	Dr. J. Druey
	Dr. H. P. Pfander
	Prof. Dr. W. Richarz
	L. Scheck dipl. Chem. HTL
	Prof. Dr. W. Simon
	Dr. H. Stauffer

### Schweizerisches Komitee für Chemie: Kommission für Unterrichtsfragen

Im Jahre 1975 hat das Schweizerische Komitee für Chemie, unter der Leitung seines verstorbenen Präsidenten H. Schmid, die Schaffung einer Kommission für Unterrichtsfragen beschlossen. Diese setzt sich wie folgt zusammen: Prof. H. Dahn, Universität Lausanne, Präsident; Prof. A. Dreiding, Universität Zürich; Prof. R. Sandrin, Gymnase Porrentruy; Prof. E. Schumacher, Universität Bern. Kürzlich fand in Bern die konstituierende Sitzung statt. Die Kommission ist im Begriff, mit Zustimmung der «Comité Suisse», die folgenden Arbeitsgruppen zu konstituieren:

A. Studienpläne für Chemie (Leitung: Schumacher). Vor einigen Jahren hat eine Studienplankommission, die unter den Auspizien der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft stand, Modell-Studienpläne ausgearbeitet (vgl. *Chimia* 24 (1970) 166). Es handelt sich nun darum, die Erfahrungen, die an verschiedenen Hochschulen mit diesen Plänen gemacht wurden, auszutauschen und Verbesserungen zu beraten.

B. Kontakte Gymnasium-Universität (Leitung: Sandrin). Um die Ausbildung der zukünftigen Studenten zu verbessern, ist es dringend nötig, einen systematischen Kontakt und Meinungsaustausch zwischen Gymnasium und Hochschule herbeizuführen. In die neue Arbeitsgruppe hat der Verein Schweizerischer Naturwissenschaftslehrer (Abt. Chemie) insgesamt 4 Vertreter delegiert, die mit einer entsprechenden Anzahl Hochschullehrer zusammentreten werden. Ein wichtiger Aspekt der Arbeiten wird sein, dem Chemieunterricht an den Mittelschulen und Gymnasien das gebührende Gewicht, sowohl quantitativ als auch qualitativ, zu geben. Es sollte endlich anerkannt werden, dass der Chemie, vor allem in unserer heutigen Welt, ebenso wie der Biologie und der Physik ein eigener Bildungswert innewohnt.

C. Chemieunterricht an Medizinstudenten (Leitung: Dahn). Der naturwissenschaftliche Unterricht an Mediziner (Physik, Chemie, Biologie) steht zur Zeit unter starkem Druck der eidgenössischen Gesundheitsbehörden sowie gewisser Medizinkommissionen: man drängt seit Jahren auf Kompression der Programme, auf Einführung einheitlicher eidgenössischer Examina nach «Kruzli»-System mit Computerauswertung in Bern etc. Die für den Unterricht verantwortlichen Dozenten der naturwissenschaftlichen

Fächer haben sich zusammengeschlossen und als ihren Sprecher ein Koordinationsbureau gegründet, das aus einem Physiker, einem Chemiker und zwei Biologen besteht (Präsident: H. Dahn). Die Arbeitsgruppe, die sich aus allen Chemiedozenten, die Mediziner unterrichten, zusammensetzt, hat ihre Arbeit bereits aufgenommen. Diese besteht darin, die Programme für Mediziner zu vergleichen und mit denen in Biochemie abzustimmen, um den Übergang der Studenten von einer Hochschule zur anderen zu erleichtern.

D. Vertretung bei IUPAC-Komitees, UNESCO etc. (Dreiding). Im Ausland werden aktiv moderne Unterrichtsmethoden in Chemie diskutiert. Es handelt sich nun darum, diese Informationen systematisch allen Interessierten in der Schweiz zugänglich zu machen.

H. Dahn

### Neue Mitglieder

Dr. Jean-Pierre Meyer, chimiste cantonal, c/o Laboratoire cantonal, Rue J.-de-Hochberg 5, 2001 Neuchâtel

Beat Wyl, dipl. Chem. HTL, c/o Eidg. Forschungsanstalt Grangeneuve, 1725 Posieux

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

### Adressänderung

Für Herrn Prof. Dr. Hans Nitschmann, Redaktor des Teils «Forschung, Wissenschaft», und das Redaktionssekretariat gilt ab 20. Juni 1977 folgende Adresse:

Institut für organische Chemie  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern  
Telefon 031 654374 und 654311.

## Chronik

### Geburtstage

Am 15. Juni 1977 feiert Dr. Hans Ammann, Professor emeritus der ETH Zürich, seinen 70. Geburtstag. Der Jubilar wirkte von 1953 bis 1955 als Redaktor der CHIMIA und ist heute noch beratender wissenschaftlicher Mitarbeiter unserer Fachzeitschrift. Eine ausführliche Würdigung des Jubilars und seiner wissenschaftlichen Tätigkeit auf dem Gebiete der photographischen Chemie haben wir in *Chimia* 21 (1967) 262, anlässlich seines 60. Geburtstages, gebracht. Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und die Redaktion der CHIMIA wünschen ihm das Beste für die kommenden Jahre.

Am 10. April 1977 feierte Robert Burns Woodward, Professor für organische Chemie an der Harvard-Universität in Cambridge (Massachusetts, USA), seinen 60. Geburtstag. Professor Woodward, der 1965 den Nobelpreis für Chemie erhielt, wurde vor allem durch seine brillanten synthetischen Arbeiten bekannt; so gelang ihm unter anderem die Synthese des Cortisons, des Chlorophylls und des Chinins. Der Jubilar leitet das von der Ciba-Geigy gestiftete, nach ihm benannte Forschungsinstitut in Basel.

## Ehrungen – Ernennungen – Beförderungen

**Conrad-Preis 1977.** Der diesjährige Conrad-Preis wurde den Herren Dr. M. Schwemmer, Ing. H. Bors und Ing. A. Götz in Anerkennung ihrer Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Textilveredlung zuerkannt.

**Max-Kunz-Preis für Textilchemie.** Diese Auszeichnung wurde Dr. U. Lehmann für seine Forschungen über Cyaninfarbstoffe zuerkannt. – Beide Preise werden durch den Schweizerischen Verein der Chemiker-Coloristen verliehen.

**Werner-Preis 1977.** Die Schweizerische Chemische Gesellschaft erteilte an ihrer Frühjahrsversammlung in Zürich am 29. April 1977 den Werner-Preis mit Medaille an PD Dr. Helmut Sigel, Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, für seine Arbeiten auf dem Gebiet der bioanorganischen Chemie und die Herausgabe eines Werkes über «Metal ions in biological systems».

**Eidgenössische Technische Hochschule Zürich:** Prof. Dr. Heinrich Zollinger, Rektor der ETHZ, wurde kürzlich für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen, der Färbemechanismen sowie der Textil-Hochveredlung die Würde eines Dr.-Ing. Ehrenhalber von der Universität Stuttgart verliehen.

**Universität Bern.** Auf den 1. Oktober 1977 wird Dr. Jürg Rätz, ausserordentlicher Professor, das durch den Rücktritt von Professor Dr. H. Hadwiger frei werdende Ordinariat für Mathematik antreten.

**Universität Lausanne.** Dr. E. Matthey wurde zum Professor für Lebensmittelchemie gewählt. 1968 erfolgte seine Wahl zum Vize-Direktor und Chef der Lebensmittelkontrolle des Eidgenössischen Gesundheitsamtes. Im selben Jahr wurde er Präsident der Lebensmittelbuchkommission. Seit 1976 ist er zudem Präsident der Codex Alimentarius Kommission.

**Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne.** Dr. Michel A. Pochon wurde zum ausserordentlichen Professor für Bodenkunde an der Abteilung für Kulturingenieure ernannt.

## Veranstaltungen

### Inland

**Basler Chemische Gesellschaft.** 16. Juni 1977: Professor Dr. H. Balli (Institut für Farbenchemie der Universität Basel), Inverse Photochromie (um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannis-Ring 19).

**Berner Chemische Gesellschaft.** 15. Juni 1977: Professor Dr. E. Kovats (Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne), Chemisch modifizierte SiO<sub>2</sub>-Oberflächen (synthetische und strukturelle Aspekte) (um 17.15 Uhr im Mittleren Hörsaal des Institutes für Anorganische Chemie, Freiestrasse 3).

**Berner Chemische Gesellschaft.** 29. Juni 1977: Professor Dr. K. Grob (Ehrendoktor der ETH Zürich und der Universität Bern, ETH Dübendorf), Glaskapillar-Gaschromatographie: Modeboom oder Durchbruch? (17.15 Uhr im Institut für anorganische Chemie der Universität, mittlerer Hörsaal).

**Chemische Gesellschaft Fribourg.** 23. Juni 1977: Professor Dr. Hans G. Elias (Midland Macromolecules Institute, Midland, Michigan, USA), Assoziation von Tensiden und Makromolekülen. (Donnerstag, um 17.15 Uhr im Grossen Hörsaal der Chemischen Institute).

**Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.** 16. Juni 1977: Dipl.-Phys. G. Antes (Landis + Gyr, Zug), Leuchtstarke Projektionsschirme für Fernseh-, Hellraum- und Stereoprojektion. – 30. Juni 1977: Dipl.-Ing. K. Vollrath (Deutsch-Französisches For-

schungsinstitut, St. Louis), Analyse schneller Prozesse mit Lichtpulsen im ns- und ps-Bereich. – 14. Juli 1977: Dr. P. Jagrovič (Multitec AG, Bern), Stabile Diazoverfahren. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal F 82, Clausiusstrasse 25).

### Pro Aqua – Pro Vita 77

Anlässlich der 7. Internationalen Fachmesse für Umweltschutz, Pro Aqua – Pro Vita 77, welche vom 14. bis 18. Juni in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfindet, werden unter dem Motto «Umweltschutz: gestern – heute – morgen» eine Reihe von Fachtagungen durchgeführt.

#### Programm

**Fachtagung I: Aktuelle Abwasserprobleme**  
13., 14. und 15. Juni 77

#### Patronat:

Verband Schweiz. Abwasserfachleute (VSA)

#### Themen:

- Überwachung des Kläranlagebetriebes (13.6.)
- Neuere Erfahrungen beim Betrieb von Kläranlagen (14.6.)
- Methoden und bisherige Erfahrungen mit der weitergehenden Abwasserreinigung (14.6.)
- Die Behandlung schwierig zu reinigender Abwässer (15.6.)
- Der aktuelle Zustand der schweizerischen Gewässer (15.6.)

**Fachtagung II: Industrie und Gewerbelärm**  
14. und 15. Juni 77

#### Patronat:

Schweiz. Liga gegen den Lärm, SUVA und Österr. Unfallversicherungsanstalt

#### Themen:

- Arbeitslärm und Umgebungslärm (14.6.)
- Maschinen- und Industrielärm (15.6.)

**Fachtagung III: Nutzung und Schutz der Wasserschätze**  
16. Juni 77

#### Patronat:

Schweiz. Verein von Gas- und Wasserfachmännern (SVGW)

#### Themen:

Grundwasserschutz, Grundwasserbewirtschaftung, Wasseraufbereitung

**Fachtagung IV: Umweltschutz auf Gemeindeebene**  
16. Juni 77

#### Patronat:

Schweiz. Vereinigung für Gesundheitstechnik (SVG)

#### Themen:

Ölfeuerungskontrolle, Wärmeversorgung, Energieeinsparungen und Lüfthygiene auf Gemeindeebene

**Fachtagung V: Automobil und Umwelt**  
17. Juni 77

#### Patronat:

Schweiz. Vereinigung für Gesundheitstechnik (SVG)

#### Themen:

Luftverunreinigung durch Autoabgase, Abgasreinigung und Abgasverminderung – Technische und Gesetzliche Massnahmen

**Fachtagung VI: Bewirtschaftung fester und schlammförmiger Abfälle**  
16. und 17. Juni 77

#### Patronat:

Schweiz. Vereinigung für Gewässerschutz und Lüfthygiene (VGL)

#### Themen:

- Wieder- und Weiterverwendung von Abfallstoffen (16.6.)
- Geordnete Deponie (16.6.)

- Therm. Behandlungsverfahren für feste und schlammförmige Abfälle (17.6.)
- Technik der Klärschlammbehandlung (17.6.)

Die Messe gelangt in den Hallen 2-27 der Mustermesse, Gebäude D zur Durchführung.

#### Fachgebiete:

Wassergewinnung  
Wasser- und Abwasserförderung  
Wasser- und Abwassereinleitungen  
Mechanische Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung  
Biologische, thermische und elektrische Wasseraufbereitung, Abwasserreinigung und Klärschlammbehandlung  
Chemische Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung  
Müll- und Abfallbeseitigung  
Luftreinigung  
Lärmbekämpfung  
Messgeräte

#### Auskünfte und detaillierte Programme:

Sekretariat Pro Aqua - Pro Vita  
Postfach, CH-4021 Basel, Tel. 061 / 262020

## Ausland

### Dechema Jahrestagung 23./24. Juni 1977 in Frankfurt/Main

Das Programm der Dechema-Jahrestagung 1977, zugleich 185. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, bietet in einer Plenarsitzung und 51 halbtägigen Parallelsitzungen Vorträge aus 7 grösseren Themenbereichen, die für Forschung, Entwicklung und Technik gleichermaßen von Bedeutung sind.

Erstmals werden *Wirtschafts- und Technologie-Modell der Chemischen Technik* zur Diskussion gestellt. In den Vorträgen werden erste Ergebnisse von Arbeiten vorgestellt, die in der Dechema-Studiengruppe «Szenarien und Modelle» für das Rohstoffsicherungsprogramm der Bundesregierung erarbeitet worden sind und die Chemische Technik betreffen. Hierzu gehört auch ein Plenarvortrag.

*Planung und Bau von Grossanlagen* heisst eine Vortragsreihe, in der Vortragende aus der chemischen Industrie, aus Ingenieurunternehmen und dem Apparatebau zu Worte kommen. In dieser Vortragsgruppe ist besonders viel Zeit für eine ausführliche Diskussion gegeben, damit auch die Tagungsteilnehmer in das Gespräch einbezogen werden können.

*Biotechnologie* bringt Ergebnisse aus der mehrjährigen Arbeit eines Dechema-Arbeitsausschusses, die erheblich stimuliert wurde durch ein Forschungs- und Entwicklungsprogramm des BMFT. Biotechnologie hat dadurch stark an allgemeinem Interesse gewonnen. Eine Vortragsreihe befasst sich deshalb mit *Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Bioreaktoren, mit speziellen Verfahren und mit Aufbereitungsproblemen*. Nicht nur Verfahrens-Ingenieure und Mikrobiologen, sondern auch Apparatekonstrukteure und Anlagenbauer werden durch dieses Vortragsprogramm angesprochen.

*Technische Reaktionen*: Hier handelt es sich im Wesentlichen um Forschungsergebnisse aus Hochschulen, Instituten, aber auch aus Industrie-Laboratorien auf dem Gebiet der *Mehrphasen-Systeme* und der *Elektrochemischen Synthesen*.

Die Verfahrenstechnik ist mit 2 Vortragssitzungen über *Analytik der Teilchengrößen* und *Verfahrens- und Reaktionstechnik fester Stoffe* vertreten. Zu diesem Bereich wird auch ein Plenarvortrag in memoriam Professor Dr. H. Rumpf gehalten.

Apparate- und Anlagenbauer finden in 2 Vortragssitzungen die Themen *Sicherheitsfragen der Chemischen Technik* und *Spezielle Probleme des Apparatebaus*.

*Fortschritte der Laboranalytik durch Automatisierung* werden in 2 Vortragssitzungen vorgetragen. Diese Vortragsreihe wendet sich

an alle, die im Laboratorium für die Analytik im weitesten Sinne verantwortlich sind.

Das ausführliche Einladungsprogramm kann bezogen werden bei der  
DECHEMA, Postfach 9701 46, D-6000 Frankfurt a. M. 97.

### 2. Internationales Symposium über Sicherheit und Schadenverhütung in der Verfahrensindustrie

2. bis 9. September 1977, Heidelberg, BRD

Dieses Symposium der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen wird von der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Frankfurt (Main), veranstaltet. Das Programm-Komitee steht unter dem Vorsitz von Dr. H.-J. Frost, Ludwigshafen. Es wird gebildet von Mitgliedern der Arbeitsgruppe «Schadenverhütung in der Verfahrensindustrie» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen.

Das Symposiumsprogramm wurde Ende März publiziert und enthält die Zeittafel der 56 Vorträge mit den Themata und den Namen der Autoren. Folgende Themengruppen werden behandelt:

- Software
- Materialeigenschaften und Testmethoden
- Prozessentwicklung, -Entwurf und -Konstruktion
- Zündbare Dampfvolken
- Hazard Analysis
- Sicherheit und Brandverhütung

Symposiumssprache ist Englisch; Übersetzungen in andere Sprachen sind nicht vorgesehen.

Das Programmheft gibt ferner Auskunft über mögliche Werksbesichtigungen, das Damenprogramm sowie die gesellschaftlichen Anlässe.

Die Tagungsgebühr (inklusive Preprints/Proceedings) beträgt DM 330.- bei Anmeldung vor dem 15. Juli 1977 und DM 380.- nach diesem Datum. Studenten bezahlen DM 50.- bei Anmeldung bis 15. 7. 77 bzw. DM 60.- nach diesem Datum (exklusive Preprints/Proceedings).

Das Programm kann bei der DECHEMA angefordert werden. Anschrift:

DECHEMA - 2nd Loss Prevention Symposium, Postfach 97 01 46, D-6000 Frankfurt 97, Telephon: (0611) 7564-235, Telex: 412 490 dchma d, Telegramme: dechema frankfurtmain.

### Studienreise für Abwasserfachleute an die Ausstellung und Jahreskonferenz der «Water Pollution Control Federation»

Vom 1. bis 8. Oktober 1977 führt die amerikanische Botschaft, unterstützt von Fachverbänden und organisiert durch American Express in Bern eine preisgünstige Gruppen- und Studienreise an die Jahreskonferenz und Ausstellung der amerikanischen Water Pollution Control Federation durch. In der einwöchigen Reise sind die Teilnahme an der Konferenz, der Besuch der Ausstellung sowie drei fachtechnische Besichtigungen eingeschlossen. Das Schwergewicht der Besichtigung liegt in der Automatisierung (Messung und Regelung) sowie entsprechender Instrumentierung von Kläranlagen.

Detailprogramme können unverbindlich vom Reisebüro Amexco, Spitalgasse 33, CH-3001 Bern (Tel. 031/22 94 01) oder von der Botschaft der USA in Bern (Tel. 031/43 00 11) verlangt werden.

## Buchbesprechungen

### Peptide Synthesis

Second Edition. By M. Bodanszky, Y. S. Klausner and M. A. Ondetti. XIV + 208 pages. John Wiley & Sons Ltd. New York / Sydney / Tokio / Mexico City. Bound £ 15.50.

Mit der Entdeckung neuer, hochaktiver Peptidwirkstoffe des Verdauungstraktes und des Zentralnervensystems hat das Gebiet der Peptidsynthese in den letzten Jahren einen neuen Aufschwung erlebt, nachdem seine Entwicklung seit den ersten grossen Erfolgen Ende der fünfziger, anfangs der sechziger Jahre etwas ruhiger geworden war. Diesem Umstand trägt die vorliegende Monographie Rechnung. Sie ist gegenüber der ersten Ausgabe 1966 nicht nur ergänzt, sondern z.T. neu konzipiert worden. Der Text ist wohl gegliedert und behandelt klar und gedrungen alle wichtigen Methoden und Aspekte der Peptidsynthese. Die Geschichte des Gebietes, begonnen mit *Emil Fischer*, ist dabei nicht zu kurz gekommen. Dieser Umstand und die Tatsache, dass der Stil ausserordentlich gut ist, macht das Buch zu einer nicht nur lehrreichen, sondern angenehmen Lektüre. Die Verfasser haben selbst sehr viel zur Entwicklung des Gebietes beigetragen: deshalb erfährt der Leser auf jeder Seite grosse Kompetenz und gute praktische Kritik. Das Buch ist deshalb nicht nur dem Neuling in der Peptidsynthese, sondern auch dem erfahrenen Forscher und Betriebschemiker bestens zu empfehlen. Eine Einleitung des Buches behandelt ziemlich eingehend die Übersichtsliteratur. Die weiteren Kapitel sind den historischen Aspekten und Perspektiven, den Problemen der Peptidsynthese, den Schutzgruppen, den Kondensationsmethoden, dem Problem der Razemisierung, der Feststoff-Träger-Synthese und endlich den Problemen der Strategie und Taktik von Peptidsynthesen gewidmet.

R. Schwyzer

### NMR – Basic Principles and Progress / Grundlagen und Fortschritte

Von *F. H. A. Rummens*, Hrsg. *P. Diehl*, *E. Fluck* und *R. Kosfeld*. Vol. 10: Van der Waals Forces and Shielding Effects. II + 118 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 58,-.

Lösungsmittel-Effekte finden heute eine vielfältige Anwendung in der Kernresonanz-Spektroskopie. Sie sind eine allgegenwärtige Erscheinung bei der Messung von Molekeln in flüssiger Phase und können je nach dem Standpunkt des Experimentators als lästig oder nützlich, d. h. strukturell informativ, angesehen werden. Vom praktischen Standpunkt aus sind diejenigen Lösungsmittel-Effekte von besonderem Interesse, welche an polaren Substraten in polaren oder magnetisch anisotropen Medien gemessen werden, dies besonders wegen der Grösse der chemischen Verschiebungen. Solche Effekte sind bereits in zahlreichen Übersichtsartikeln behandelt worden.

Der vorliegende, zehnte Band der bewährten Reihe des Springer-Verlags behandelt dagegen nur unpolare Substrate in unpolaren und magnetisch isotropen Medien. In diesem Sinne ist der Titel des Artikels zu verstehen. Der Autor gibt auf etwa 100 Seiten eine gut gegliederte, durch profunde Sachkenntnis des Gebiets gekennzeichnete Darstellung der Faktoren, welche den van-der-Waals Abschirmungsterm  $\sigma_w$  bestimmen. Der Schwerpunkt liegt auf der theoretischen Seite, d. h. bei Berechnungen von  $\sigma_w$  nach verschiedenen Modellen. Offensichtlich sind dem Autor jedoch eine Reihe von experimentellen Arbeiten zum sog. 'site factor' bei Kohlenwasserstoffen entgangen. Die Behandlung von  $\sigma_w$  beschränkt sich nicht allein auf Protonen, sondern  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$  und andere Kerne werden ebenfalls diskutiert.

Das Buch dürfte vor allem für Spezialisten auf dem Gebiet der Theorie der chemischen Verschiebung in Flüssigkeiten von Interesse sein. Es stellt eine willkommene Ergänzung zu bisher veröffentlichten Texten über Lösungsmittel-Effekte dar.

W. von Philipsborn

### DECHEMA-Werkstoff-Tabellen «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe»

3. Bearbeitung, 4. Ergänzungslieferung: *Aliphatische Ketone, Salzsäure*. Herausgegeben im Auftrag der DECHEMA von *D. Behrens*.

Verlag Chemie, Weinheim 1976. 52 Blätter, gelocht für Ringordner. Einzelpreis der Tabellen DM 62,40.

Die neu überarbeitete und beträchtlich erweiterte Ausgabe der 13 Blätter «Aliphatische Ketone» ersetzen die im Grundwerk enthaltenen Blätter «Aceton» und «Methyläthylketon». In den neuen Blättern ist in der Regel die Beständigkeit der Werkstoffe gegen das angreifende Mittel «Aceton» aufgeführt, weicht jedoch das Verhalten der Werkstoffe gegenüber anderen aliphatischen Ketonen ab, ist dies vermerkt. Der Beständigkeit organischer Werkstoffe ist aufgrund ihrer relativen Unbeständigkeit (Quellung, Lösung) gegenüber den Ketonen ein etwas grösserer Platz eingeräumt. Die am Schluss der Tabellen zusammengefassten ca. 260 Literaturangaben sind auf den neuesten Stand gebracht. Wie bereits in der Besprechung der 3. Ergänzungslieferung erwähnt, wird nun in den vorliegenden 39 Blättern des angreifenden Mittels «Salzsäure», die wässrige Lösung von HCl (in allen Konzentrationen) behandelt. Die sich auf das Wesentliche beschränkenden Ausführungen des Textes sind mit ca. 790 am Schluss der Tabellen separat zusammengestellten und neu überarbeiteten Literaturangaben vervollständigt.

Eine Besprechung des Gesamtwerkes in der 3. Bearbeitung findet sich in *Chimia* 26 (1972) Nr. 8, p. 458, wo auch die Einteilung und Gliederung des ausserordentlich vielschichtigen Stoffes kurz erläutert wird. Druck, Darstellung und Organisation dieses umfassenden Werkes sind vorbildlich.

F. Aebi

### Chemistry of Organic Fluorine Compounds

Second Revised Edition. By *M. Hudlicky*. XVI + 903 pages. John Wiley + Sons Ltd., Chichester 1976. Bound £ 35.50.

Die hier neu vorliegende 2. Auflage dieser Monographie richtet sich wie die 1. Auflage in erster Linie an den organisch präparativen Chemiker. Die kritische und sehr geraffte Beschreibung der verschiedenen Methoden der Einführung von Fluor in organische Verbindungen, die Beschreibung der Eigenschaften fluorhaltiger organischer Verbindungen und deren Reaktionen bilden den Kern dieses Buches. Die Behandlung dieser Materie erfolgt in sehr übersichtlicher Weise, z. T. in tabellarischer Form und erlaubt damit auch dem Neuling in dieser Sparte der organischen Chemie eine schnelle und komplette Orientierung. Mit über 3800 Literaturzitaten ergibt sich eine umfassende Rückgriffsmöglichkeit auf die Originalliteratur. Zu bedauern ist lediglich, dass dieses bereits 1972 abgeschlossene Buch erst 1976 im Druck erschienen ist und somit die Forschungsergebnisse der letzten Jahre nicht mehr berücksichtigt worden sind.

R. Gut

### The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups

Edited by *S. Patai*. Part 1: XIII + 1157 pages, Part 2: XIII + 1157 pages. John Wiley + Sons Ltd., Chichester 1975. Bound SFr. 94.- each volume, both volumes together SFr. 180.20.

Ausgelegt wie andere Bände dieser Reihe über die Chemie funktioneller Gruppen, werden in diesem zweiteiligen Werk Hydrazine, Azo- und Azoxy-Verbindungen beschrieben. Im Vordergrund stehen die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Stoffklassen, wie Struktur, Konformation, spektroskopische einschliesslich chiroptische Aspekte, pK-Werte und Komplexbildung sowie mechanistische Aspekte ihrer thermischen, strahlenchemischen und photolytischen Zersetzung. Zwischen diesen Kapiteln, wenig geordnet, gibt es solche über die Synthese derartiger, auch isotope markierter Verbindungen, ihre Biogenese, Reduktion, Oxidation und ihre Umlagerungen. Obwohl auch dieses zweiteilige Werk eine Fülle von Informationen über diese Stoffklassen enthält, ist es für den präparativ orientierten Chemiker nur von beschränktem Nutzen, da beispielsweise die Chemie des in-situ generierbaren Diimins nicht dargelegt wird. Inhaltlich komplementär zu den «Methoden der organischen Chemie» (Houben-Weyl) haben auch diese Bände eine ausgesprochene «Affinität» zur chemischen Bibliothek.

R. Keese

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Analysengeräte und Überwachungsgeräte für den Gewässerschutz und die Luftprobenahme

Messgeräte für pH, Sauerstoff, Leitfähigkeit und Temperatur

Das völlig überarbeitete Programm von WTW mit Messgeräten für Labor, Feld, Kontrolle und Überwachung wird erstmals in der Schweiz gezeigt. Das Angebot umfasst verschiedene Typenreihen, vom kleinen Batteriegerät über netz- und akkugespiesene Digitalmeter bis zum kombinierten Monitorsystem. Besonders interessante Neuheiten sind:

*Sauerstoffelektroden* mit verbesserter Leistung:

Auflösung 0,01 mg pro Liter, druckfest bis 10 Atm., einfaches Regenerieren durch Wechsellpatrone, praktisch toleranzfreie automatische Temperaturkompensation mit 2-fach-Termistor. Oxi-Geräte mit umschaltbaren Messbereichen für Ablesung in mg, bzw. %-Sättigung.

*Combibox 560* zur kombinierten Messung sämtlicher oberer Parameter mit einer Kompakt-Sonde. Digitalanzeige und Schreiber Ausgang, netzunabhängig.

*Combigraph* in wetterfestem Gehäuse und auswechselbaren Einschüben für pH-, O<sub>2</sub>-, Lf- oder Temperatur - Registrierung in Gewässern, Kanälen usw.; netzunabhängig.

*BSB 600*

Verbessertes BSB-5-Messgerät nach Wartburgschem Verfahren. Sehr einfache und sichere Bedienung.

*Wasserprobenahmegeräte*

Für die ambulante Probeentnahme im Freien werden die bestehende einfachen und zuverlässigen Automatic Liquid Samplers gezeigt. Die Geräte funktionieren rein mechanisch ohne elektrische Energie und verfügen über 24 Probeflaschen, welche mit verschiedenen Entnahme-Programmen gefüllt werden können.

Daneben werden die erfolgreichen Bühler-Probenahmegeräte für Sammel- und Einzelproben auf Anlagen gezeigt. Diese Geräte lassen sich Zeit-, Mengen- sowie Parameterproportional steuern, und das Probegut kann auf Wunsch gekühlt werden. Als Entnahmesystem kann zwischen Vakuumaufnahme, bzw. einer freifallenden Wasserweiche gewählt werden.

*Terzano Luftprobenahme-Geräte*

Zur programmierten Entnahme von Luftproben, bzw. zur Aufnahme von Staubproben auf Membranfiltern.

*Wasseruntersuchungslabor*

Die jahrelange Erfahrung in der Ausrüstung

von Kläranlage-Laboratorien hat es erlaubt, ein kompaktes Wasserlabor zu entwickeln, welches ermöglicht, bei minimalem Platzbedarf ohne Installationskosten einen Arbeitsplatz zu schaffen, an welchem die nach Eidgenössischen Vorschriften notwendigen Untersuchungen durchgeführt werden können. Es werden 2 komplette Laboratorien gezeigt für Klein-ARA (unter 2000 EWG), sowie für mittlere und grössere Anlagen; selbstverständlich neben interessanten Neuheiten der modernen BSB-, CBS-Phosphat-, Buttersäurebestimmung, sowie Schnellmethoden der Schlammuntersuchung.

Leserdienst 22

### Automatische Analyse für das Wasser-Laboratorium

Zwei Jahrzehnte lang war der Technicon Auto Analyzer zur kontinuierlichen Durchflussanalyse gleichbedeutend mit Automation im biochemischen Laboratorium. Er brachte dem klinischen Chemiker beispiellose Leistungsfähigkeit, verbunden mit Garantie für höchste analytische Qualität. Mehr als 10000 Auto Analyzer-Systeme, weltweit in Betrieb, sind ein Beweis für die Zuverlässigkeit des Technicon Prinzips der kontinuierlichen Durchflussanalyse.

1970 wurde die zweite Generation von Auto Analyzer II-Systemen entwickelt, die das erfolgreiche Verfahren der kontinuierlichen Durchflussanalyse beibehält, aber neue entscheidende Eigenschaften aufwies wie Ein-Punkt-Kalibrierung, verbesserte Chemie, höhere Geschwindigkeit und digitalen Ausdruck.

Mit dem MT-II-System (Multi-Test Auto Analyzer II) werden die Vorteile der Automation nun auf Laboratorien mit kleinerem, aber stärker differenzierten Arbeitsprogramm ausgedehnt.

Jetzt können auch Laboratorien mit kleinen Probenserien, aber einer grossen Palette von Bestimmungen, ihre Routine mit allen Vorteilen der kontinuierlichen Durchflussanalyse von Technicon und allen neuen Eigenschaften des MT-II durchführen.

*Flexibilität*

Ein Ein-Kanal MT-II kann zur Durchführung einer Vielzahl von Tests verwendet werden und damit den Hauptteil der täglichen Arbeitslast auf ein Gerät konzentrieren.

*Schnelle Umstellung*

Die gesamte Totzeit vom letzten Ergebnis eines Tests bis zum ersten Ergebnis des nächsten benötigt lediglich ca. 10 Minuten.

*Einfache Bedienung*

Es sind keinerlei Umbauten am Manifold erforderlich um die Bestimmung zu ändern: die Testselektion erfolgt durch Drucktasten.

Folgende Parameter sind ab Frühjahr 77 erhältlich:

Parameter	Bereich
Ammoniak	0-50/0-1 ppm N
o-Phosphat	0-50/0-1 ppm P
Silikat	0-50/0-1 ppm Si
Nitrat	0-50/0-1 ppm N
Nitrit	0-50/0-1 ppm N
Chlorid	0-100 ppm Cl
Total N*	0-50/0-1 ppm N
Total P*	0-50/0-1 ppm P
Chem. Sauerstoffbedarf*	0-400 ppm O

\* Nach Aufschluss im Technicon Block Digester.

*Wirtschaftlichkeit*

Für das gesamte Methodenprogramm sind keine Zusatzteile notwendig. Die Kosten für Verbrauchsmaterial und Reagenzien sind minimal.

*Zuverlässigkeit*

Die Grundelemente für das MT-II haben sich in Auto Analyzer II-Systemen seit Jahren bewährt. Alle Ergebnisse werden auf dem Registrierpapier festgehalten, die einzige wirkliche Bestätigung der Richtigkeit von Analysen.

*Vorteile des kontinuierlichen Durchflussverfahrens*

Im kontinuierlichen Durchflussverfahren werden die Proben, die sich in Gefässen auf dem Probenteller befinden, der Reihe nach durch eine Schlauchpumpe angesogen und in einen kontinuierlich fliessenden Reagenzienstrom gepumpt.

Jede Probe wird mit den Reagenzien sorgfältig gemischt und dieser Ansatz, entsprechend der gewählten chemischen Methode, in der analytischen Einheit behandelt.

Zeitverzögerungen und Erhitzung wird durch Kombination von Verzögerungsschlagen und Heizbädern erreicht. Die Farbintensität des Ansatzes wird in einem Durchflussphotometer kontinuierlich gemessen. Das System wird durch Ansaugen von Referenzlösungen kalibriert, die ganz genau der gleichen Behandlung unterliegen wie die Proben. Die Signale des Photometers werden als eine Serie von «Peaks» auf dem Registrierpapier festgehalten.

Das MT-II-System ist wahlweise mit einem Drucker lieferbar, der die Ergebnisse in Konzentrationseinheiten ausdrückt.

**Einzigtiges peristaltisches Ventil**

Die MT-II-Einheit enthält zwei parallele analytische Kanäle. Ein einzigartiges peristaltisches Ventil, das durch den Programmierer gesteuert wird, legt den Weg der Proben und Reagenzien auf Grund der Testselektion durch Tastendruck fest.

Während die Ergebnisse des Kanals A (z. B. Phosphat) registriert werden, führt der Benutzer die Equilibrierung des Kanals B mit Reagenzien (z. B. für Ammoniak) durch. Nachdem das letzte Ergebnis für Phosphat erschienen ist, setzt der Benutzer das richtige Filter in das Photometer ein und betätigt einen Schalter zur Umleitung des schon equilibrierten Reagenzienstromes für Ammoniak in das Photometer. Kanal A wird auf Waschlüssigkeit umgestellt. Der Benutzer rekaliert nun das System und beginnt mit der Ammoniakbestimmung. Während der Bestimmungen auf Kanal B wird Kanal A für den nächsten Test programmiert.

**Weiter Anwendungsbereich und breite Einsatzmöglichkeiten**

Das MT-II-System ermöglicht dem Benutzer die einfache und schnelle Auswahl einer beliebigen Bestimmung aus dem angegebenen Programm.

Es ist für Laboratorien ideal geeignet, in denen an kleinen Probenreihen jeweils eine Reihe von Bestimmungen durchgeführt werden muss. Die praktische Erprobung hat ergeben, dass eine einzige Arbeitskraft ohne Schwierigkeiten fünf bis dreissig Proben auf sechs bis zehn Parameter pro Tag untersuchen kann.

Erweiterung schon vorhandener Auto Analyzer II Systeme

Die analytische MT-II-Einheit und der Programmierer sind als Bausteine zum Ausbau aller vorhandener Auto Analyzer II-Systeme erhältlich, sie vergrössern das Testprogramm und vereinfachen die Bedienung.

**Maximale Leistungen bei minimalem Aufwand**

Da die Arbeitslast im Labor andauernd wächst, wenden Laborleiter den steigenden Kosten für Routineanalytik durch Gehälter und Verbrauchsmaterial immer mehr Aufmerksamkeit zu. Der Nutzen der Automation für die Wirtschaftlichkeit grösserer Laboratorien ist bekannt: umfangreiche Literatur bestätigt, dass die Einführung der Automation einen bemerkenswert stabilisierenden Effekt auf die Kosten hat.

Es ist typisch, dass Laboratorien mit Einführung der Automation festgestellt haben, dass sie die vierfache Arbeitslast ohne zusätzliches Personal oder zusätzlichen Raum erbringen konnten.

**Wirtschaftlichkeit für das Labor**

Das flexible Testprogramm, das für das MT-II erhältlich ist, bedeutet, dass die Mehrzahl der Routinetests auf einem Einkanal-Gerät, zu einem «Ein-Kanal-Preis», durchgeführt werden kann, ohne weitere Kosten für Zubehör.

**Analytische Qualität**

Nur ein Faktor kann im Anspruch des Laborleiters die Wirtschaftlichkeit übertreffen: die Qualität. Nicht unbedingt die Qualität eines zuverlässigen Gerätes, oder die Qualität vielfach erprobter Chemie, aber die Sicherheit – und das ist einmalig in der Automation durch die kontinuierliche Durchflussanalyse – dass jedes Ergebnis gesichert ist. Die Linie des Schreibers liefert eine kontinuierliche Funktionskontrolle des analytischen Prozesses und bestätigt, dass alle Reaktionsbedingungen vor und nach jeder Probe unter Kontrolle sind.

Wenn irgendeine Störung auftritt (und Unregelmässigkeiten treten in jedem automatisierten System auf), alarmiert die Linie auf dem Schreiber den Benutzer sofort und verhindert die Möglichkeit der Weitergabe von falsch ausgedruckten Resultaten.

**Spezifikationen**

Das MT-II-System enthält:

- Einkanal-Auto Analyzer II (Probenehmer IV, Pumpe III, Einkanal-Photometer, Schreiber, Transformator mit Spannungskonstanthalter).
- Analytische MT-II (Multi-Test)-Einheit
- MT-II Programmierer

Platzbedarf:

- 1,8 × 0,7 m Tischfläche

Digitaler Ausdruck:

- Das System kann wahlweise mit dem modularen Drucker ausgestattet werden, der die analog-digital Wandlung durchführt und die Ergebnisse in Konzentrationseinheiten ausdrückt.

Computer Interface:

- Im modularen Drucker ist der Einbau eines Computer Interface möglich, mit Signalspeicherung und Kontrollsignalen für on-line oder off-line Betrieb.

Leserdienst 23

**Den kleinsten Spuren auf der Spur: flammenlose Atomabsorption**

Die erste Graphitrohrküvette mit echter Temperaturmessung und Steuerung – IL



555 CTF heisst der neueste «heisse Ofen» von Instrumentation Laboratory Inc. (USA). «Temperature feedback» garantiert die Einhaltung eines gegebenen Temperaturprogramms, auch nach einem Rohrwechsel. So erreicht man gesteigerte analytische Genauigkeit und grössere Empfindlichkeit.

Weitere Vorteile:

Atomisierung unter Druck;  
Maximaltemperatur von 3650°C und Probe-Volumen bis 80 µl. **Leserdienst 24**

**Varian erweitert sein Programm an Atomabsorptionsspektrometern durch eine neue Serie von Zweistrahlgeräten**

Varian hat sein Programm an Atomabsorptionsspektrometern durch eine neue Serie von Zweistrahlgeräten erweitert.

Die Serie heisst AA-375 Zweistrahl-Spektrometer und beinhaltet die gleichen Vorteile, die in der erst kürzlich vorgestellten Einstrahl-Spektrometer Serie AA-175 zu finden sind; wie quarzbeschichtete Spiegeloptik, vierstellige digitale Anzeige, simultane Untergrundkompensation und eine vollautomatische Gasregelung.

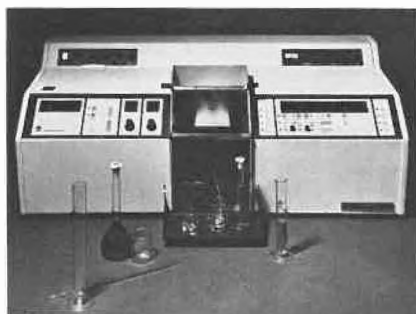
Neuartig in der Serie AA-375 ist die Verwendung einer schnellen rechnergesteuerten digitalen Signalverarbeitung, die eine wesentlich raschere Gerätebedienung als bisher möglich gestattet.

Die Vielseitigkeit der Serie AA-375 wird erhöht durch die Wahl zwischen drei analytischen Arbeitsweisen – Absorption, Konzentration und Flammenemission – und vier verschiedene Anzeigemöglichkeiten – freie Messung, Integration, Peakhöhe und Peakfläche. Die eingebaute Funktion  $\bar{n}, \bar{x}$  berechnet automatisch den Mittelwert bei wiederholten Messungen.

Die Zweistrahloptik verwendet nur reflektierende Oberflächen, die eine konstante Brennweite bei allen Wellenlängen ermöglichen. Jeder Spiegel ist mit einer dünnen Quarzschicht überzogen, um höchste Leistung und maximale Lebensdauer sicherzustellen. Digitale Eichung, Kurvenkorrektur und digitale Integration sind beim AA-375 Standard.

Die vollautomatische Gasregelung verbindet einfache Bedienung mit den hohen Anforderungen der Sicherheit. Zündung, Anschaltung und Umschaltung auf Lachgas/Acetylenflamme geschehen vollautomatisch. Das System bietet vollständigen Schutz beim Ausfall der Betriebsgase und des Stromnetzes.

Weitere Bedienungsvorteile sind die automatische Nullpunkteinstellung und eine Energieanzeige zur Justierung der Hohlkathodenlampen und zur genauen Einstellung der Resonanzlinie. Vier Hohlkathodenlampen im zusätzlichen Lampenrevolver ermöglichen die rasche Umschaltung von Element zu Element. Mit dem Zweistrahl-Untergrundkompensator wird über den vollen photometrischen Bereich bei je-



der Wellenlänge zwischen 193 und 358 nm die Untergrundabsorption simultan korrigiert.

Acht verschiedene Gerätevarianten, vom Grundgerät AA-375 mit manueller Gasregelung und einer Hohlkathodenlampe bis zum Modell AA-375 ABQ mit vollautomatischer Gasregelung, vier Hohlkathodenlampen und simultanem Untergrundkompensator, sind erhältlich.

Alle Geräte sind mit dem von Varian erhältlichen Zubehör für die Atomabsorptions-Spektroskopie kompatibel, wie z.B. CRA-90 Carbon Rod Atomizer, ASD-53 Automatischer Probengeber, Drucker DP-37, Hydrid-Generator und programmierbarer Tischrechner. **Leserdienst 25**

### Medikamenten-Kühlschränke

Die Scheller AG Zürich informiert in einem neuen Prospekt über die im täglichen Betrieb immer mehr an Bedeutung gewinnenden Medikamenten-Kühlschränke der Firma Geringeverken/Elektrolux-Wascator. **Leserdienst 34**

### Neue Typenreihe von Röntgenröhren

Neue Erkenntnisse über die Kühlwasserführung, die eine hohe Durchflussgeschwindigkeit des Kühlwassers in Bereichen mit hoher Temperatur ermöglichen sowie die Optimierung der Targetdicken unter Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeit der unterschiedlichen Anodenmaterialien führten bei AEG-Telefunken zur Entwicklung einer neuen Typenreihe von Röntgenröhren. Sie zeichnen sich durch eine beachtliche Leistungserhöhung aus, die in zahlreichen Lebensdaueruntersuchungen mit Überlast bestätigt worden ist. Ein Beispiel aus dieser neuen Reihe ist die Röntgenröhre F 60-01 CU, die das Unternehmen auf der diesjährigen Hannover-Messe zeigt. Diese Weiterentwicklung aus der bisherigen Serie F 50 ist für Beugungsuntersuchungen bestimmt. Bei der Serie der Mikrofokusröhren F60-01 wurde die Grösse des Brennflecks um 25% auf 0,15 mm × 8 mm verkleinert, so dass sich für die Röhre mit Kupferanode, die F60-01 CU, eine spezifische Leistung von 667 W/mm<sup>2</sup> ergibt.

*Betriebsdaten für F60-01 CU*  
 max. Röhrenspannung 60 kV  
 Röhrenstrom bei 60 kV max. 13,3 mA  
 Brennfleckabmessung 0,15 mm × 8 mm  
 Eigenfilterung 0,4 mm Be

Heizstrom 2,8 A  
 Heizspannung 8 V  
 Anzahl der Strahlentriffenster 4  
 Spektralreinheit die Intensität der Fremdlinien bezogen auf die K<sub>α</sub>-Linie des Anodenmaterials ist kleiner als 1%

Bei den Normal- und Feinfokusröhren wurden die bisherigen Abmessungen der Brennflecke beibehalten, bei den Breitfokusröhren dagegen die Breite geringfügig vergrössert. Die Leistungserhöhung wurde bei diesen Röhren sowohl durch Anheben der maximal zulässigen Betriebsspannung auf 60 kV als auch durch höhere Röhrenströme erzielt. Die spezifische Anodenbelastung hat sich dadurch bei allen Röhren erhöht. **Leserdienst 35**

### Neues, modernes Zentrifugen-Programm

Ein breites Programm an modernen Labor-Zentrifugen bietet Runne über den neuen Schweizer-Generalvertreter, E. Renggli AG, 6343 Rotkreuz, an.



Von der kleinen Mikrohematokrit-Zentrifuge über 3 verschieden grosse Tischzentrifugen, sowie Klein-Kühlzentrifugen bis zur grössten 6 × 1000 ml-Kühlzentrifuge für Blutbank und Labor offeriert Runne ein technisch gereiftes, preisgünstiges und breites Zentrifugen-Sortiment.

Als eigentliches «Schlagermodell» kann die Klein-Kühlzentrifuge Modell 104-KZ mit einer Kapazität bis 4 × 100 ml (auschwingender Arbeitskopf) bezeichnet werden. Diese Kühlzentrifuge, die auch als Untertischmodell eingesetzt werden kann, ist mit elektronischem Drehzahlregler, Deckelverriegelung, Zeitschaltuhr, elektronischem Drehzahlmesser, elektronischer Bremse, Betriebsstundenzähler, Unwucht-Kontrollschalter, Kontaktthermometer und

Kühlung bis -5°C ausgerüstet und kostet ohne Zubehör Fr. 7750.-. **Leserdienst 36**

### IKA und IG

Da sich der bisherige Vertreter in den Ruhestand begibt übernimmt die IG Instrumenten-Gesellschaft AG IKA (Janke + Kunkel, BRD) die gesamte Produktpalette fürs Labor als Vertreter für die ganze Schweiz. Das komplette Programm der IKA fürs Rühren, Dispergieren, Temperieren, Schütten, Kneten, Mahlen, Analysieren, Heizen, Filtrieren, Pumpen und Destillieren hat sich seit Jahren auf dem Markt einen guten Namen geschaffen.

Seit 1. April 1977 liefert Ihnen die IG alle IKA-Produkte mit ihrer umfassenden Beratung, ihren guten Garantieleistungen und ihrem bewährten Service. **Leserdienst 37**

### Renggli AG übernimmt die Vertretung des Huber-Thermostatens-Programmes

Die Firma Peter Huber, Kältemaschinenbau, D-76 Offenburg-Elgersweier, wird ab sofort durch die Firma E. Renggli AG, Fabrik für Laboratoriumseinrichtungen, CH-6343 Rotkreuz, in der Schweiz und Liechtenstein vertreten.

Das Huber-Verkaufsprogramm umfasst:  
 - Bad- und Umwälzthermostat von -10° bis +100°C  
 - Bad- und Umwälzthermostat von -40° bis +250°C  
 - Kryo-Thermostaten bis -80°C  
 - Eintauchkühler bis -80°C  
 - Durchflussskühler bis -50°C

Die Huber-Kälte-Geräte zeichnen sich besonders durch sehr kompakte, platzsparende Bauformen, hohe Kälteleistungen und äusserst günstige Preise aus. **Leserdienst 38**

### Produktkatalog von Senn Chemicals

Die Firma Senn Chemicals bietet aus laufender Produktion eine Reihe von interessanten Substanzen an. Das Programm umfasst heute über 800 chemisch reine Verbindungen. Die frühere Spezialisierung auf das Gebiet der Kohlenhydrate ist einer breiteren Fächerung, mit zusätzlichen Schwerpunkten bei Aminosäuren, Peptiden und Alkaloiden, gewichen. Damit können heute auch Verbindungen von allgemeinem pharmazeutischem Interesse angeboten werden, wie z.B. Usninsäure, Magnesiumpolygalacturonat, Dopamin HCl, Lactulose, Juglon u.a.m.

Diese Diversifizierung ist bisher auf grosses Interesse gestossen und hat die Firmenleitung ermutigt, den eingeschlagenen Weg weiter zu verfolgen.

Die Produkte von Senn Chemicals sind in einem Katalog zusammengefasst, der an Interessenten gerne abgegeben wird.

Er kann bestellt werden mit:

**Leserdienst 39**

## Verfahrenstechnik

### FK-Filter

Filter-Geräte, -Systeme und -Anlagen für die Entfernung von fein verteilten Verunreinigungen:

#### aus Lösungen

Wasser · Mineralöle · Lösungsmittel · Elektrolyte · Dielektriken · Wasserglykole · Waschlösungen · Hydraulikflüssigkeiten · Kühl- und Schmiermittel

#### aus Gas- und Luftströmen

mit Spezialfiltereinsätzen oder Filtermaterial

#### Anwendungsbereiche ~ Einsatzgebiete

Chemische Industrie, Druckereien, Lackierbetriebe.

Pharmazeutische Betriebe, medizinische Bereiche in Krankenhäusern.

Untersuchungs- und Forschungslaboratorien.

Elektronikindustrie – Datenverarbeitung – Halbleiterfertigung.

Fotoindustrie, Filmentwicklungsanstalten, Fernsehstudios.

Maschinenfabriken und Metallverarbeitende Betriebe.

Automobilindustrie – Fertigung, Reparaturbetriebe, Wartungsstationen, Verkehrsbetriebe.

Sanitärinstallation, Haustechnik, Wasser- aufbereitung.

Nahrungsmittelindustrie, Papierindustrie, Textilbetriebe.

#### Filtertypen

##### Absolutfilter

von 10 bis 0,22  $\mu\text{m}$  Porengröße

##### Aktivkohlefilter

zur Entfernung von organischen Verunreinigungen, Ölen, Fetten.

##### Siebfilter

mit Einsätzen, Hülsen und Schläuchen von 5 mm bis 0,005 mm Durchlassweite

##### Tiefenfilter

von 100 bis 1  $\mu\text{m}$  Filterfeinheit

##### Ionenfilter

K-A-MB zum Einsatz im Bereich der Wasserentsalzung bis zur Restleitfähigkeit von 0,05  $\mu\text{S}$ .

#### Filter

- mit Trockenmittel zur Entfernung von Feuchtigkeit aus Luftströmen
- mit gekörntem, schwer löslichem Calciumsulfit zur Entchlorung von Wasser

#### Betriebsdaten und Werkstoff

Die Gehäuse sind zur Verwendung von Filterpatronen, Siebeinsätzen, Stützrohren und Düsenstäben ausgelegt. Spezielle Patronen für Absolutfiltration, Klär-/Tiefenfiltration und Garnfilterelemente in flusenfreier Ausführung als Mehrschichtenfilter können für fast alle Anwendungsbereiche geliefert werden.

#### Durchflussraten

Je nach Medium, Viskosität, Temperatur und Filterfeinheit zwischen 15 – 150 l/min, bei Vollentsalzung von Wasser ca. 0,5 l/min.

Filter	Gehäuse	Dichtung	Druck [bar]	Temperatur [°C]
POM	Makrolon	Neoprene	6	40
POM	Trogamid T	Neoprene	6	80
POM	POM	POM	6	80
		EPDM	6	60
PP	Polysulfon	NBR	6	60
PP	PP	Viton	10	80
PVDF	PVDF	Teflon	10	150

Leserdienst 40

### Garlock Garseal Serie 600 Silent Rückschlagventil

Dieses Ventil kann von Vakuum bis zu 100 bar, sowie für Temperaturen von  $-40^{\circ}$  bis  $+200^{\circ}\text{C}$  eingesetzt werden. Es wird in Nennweiten von 50 bis 900 mm geliefert. Das Silent Rückschlagventil verhindert den Rückfluss in Leitungen, Behältern etc. und eignet sich für Flüssigkeiten, Gase, Schlämme und Pulver.

#### Besondere Merkmale:

Absolut ruhige und lautlose Betätigung – keine Schlagdämpferkessel erforderlich – Wasserschläge werden vernichtet – das Ventil schliesst absolut geräuschlos – keine mechanisch bewegten Teile – keine Gelenke und Federn – Abdichtung durch einfache, robuste Membrane – Einbaulage beliebig – ungehinderter 100% iger Durchfluss – kleiner Druckabfall – einfache und sichere Arbeitsweise – schliesst absolut dicht.

Durch die schlagdämpfende Wirkung der Garseal Silent Rückschlagventile können die Leitungen und Armaturen auf den Pumpendruck ausgelegt werden und müssen nicht auf die viel höheren Druckschläge berechnet werden.

#### Anwendungen:

Dieses Rückschlagventil kann in folgenden Industrien, respektive Anlagen verwendet werden:

Chemie, Petrochemie, Atomreaktoren, Wasserwerke, Raffinerien, Feuerschutzanlagen, Boiler, Hydraulikhebevorrichtungen, Druckluftanlagen, Pressen und Akkumulatoren, Hochdruck-, Wasch- und Sprühanlagen, Schwemm- und Spülvorrichtungen, Transport von Salzsole, Heiss- und Kaltwasser, Gebläse, Kondensatoren, Verdampfer, Vakuum- und Druckpumpen, Entwässerungen, Schiffsbau, Minen- und Bergbau, Grubenentleerungen, Abwasser, Tank- und Schiffsanlagen, sowie im gesamten übrigen Rohrleitungs- und Anlagenbau.

Leserdienst 41

### Säure- und chemikalienbeständige Kitten und Spachtelmassen

Der Schutz des Gebäudes und der Fabrikationsanlagen vor Säuren und Laugen und die Reinigung der Abwässer von chemikalienverarbeitenden Betrieben (Chemische Industrie, Lebensmittelindustrie, Metalloberflächenbehandlung und Papierindustrie) erfordert eine enge Zusammenarbeit zwischen den für Bau und Betrieb Verantwortlichen und der spezialisierten Fachfirma, welche über die geeigneten Werkstoffe und das entsprechende «Know how» verfügt.



Die «Wepox» Kitten und Spachtelmassen der Paul Welker AG, Basel sind chemikalienbeständige Werkstoffe und eignen sich als Beschichtungsmaterialien, zum Verlegen und Verfugen von Platten aus säurefestem Steinzeug, als flüssigkeitsdichte Spachtelfolie für Isolierungen und zum Vermuffen von Steinzeugrohren. Je nach Verwendungszweck werden auch Kleber zum Verbinden von altem und neuem Beton und Injektionsharze zum Abdichten eingesetzt.

Insbesondere können mit diesen Werkstoffen säure-, laugen- und lösungsmittelbeständige, mechanisch und thermisch hoch beanspruchbare und absolut flüssigkeitsdichte Beckenauskleidungen für Neutralisationsanlagen (ARA), Galvanische Bäder, Puffer- und Ausgleichsbecken, Sammel- und Verweilbecken von radioaktiven Abwässern, Kanäle und Pumpensümpfe und Abladestation erstellt werden.

Leserdienst 42

### Graphit und Glas

Graphit ist als Werkstoff der chemischen Technik anerkannt, ebenso Glas. Nun ist ein Wärmeaustauscher erhältlich, bei dem beide Werkstoffe in idealer Weise kombiniert sind.

Das kompakte Graphitkerzenbündel gibt dank der guten Wärmeleitung und der erzwungenen hohen Strömungsgeschwindigkeit in den Kerzen sehr hohe Austauschleistungen bei minimalem Platzbedarf.



NW 300, Länge 1600 = 5,5 m<sup>2</sup>

NW 400, Länge 1600 = 9,8 m<sup>2</sup>

Als Faustregel kann man sagen, 1 m<sup>2</sup> Graphit = 2 bis 2,5 m<sup>2</sup> Glas. Die nur einseitige Befestigung der Graphitrohre verhindert das Auftreten von mechanischen Spannungen in den Rohren. Die Lebenserwartung ist dementsprechend gross.

Der Glasmantel bietet die bekannten Vorteile von starkwandigem Borosilikatglas:

- Durchsichtigkeit
- Chem. Beständigkeit
- Glatte Oberfläche
- Mechanische Festigkeit
- Günstiger Preis

Die Sichtkerzenkühler (SKK) genannten Graphitglaskühler können vertikal oder horizontal eingebaut werden, ferner als Rückfluss- oder als Entnahmekühler. Bei Abdampfanlagen, welche mit Solekühlung arbeiten, lässt man die Kühlkerzen einfach in die Auffangvorlage hineinragen und vermeidet so das lästige Nachverdampfen mit Siedeverzügen.

Man muss auch wissen, dass die Sichtkerzenkühler praktisch keinen Durchströmwiderstand haben. Bruchschäden, wie sie bei Glasschlangenkühlern bei Siedeverzügen vorkommen können, sind ausgeschlossen.

SKK-Graphitkerzenkühlerpakete zum Einbau in Glasmäntel gibt es standardmässig von NW 100 bis NW 400 in den Längen 1000 mm und 1600 mm. **Leserdienst 43**

### Elektronische Temperaturregler

Unter der Bezeichnung «Ultra-Therm» ist eine Serie von elektronischen Kompaktreglern auf dem Markt, die sich durch grösste Anwendungsmöglichkeiten und äusserst niedrigen Preis auszeichnet. Der Reglereingang ist ausgelegt zum Anschluss aller handelsüblichen Thermoelemente oder Platin-Widerstandsthermometer.

Als Reglerausgang ist wahlweise ein Ausgangsrelais oder ein kontaktloser Ausgang zur Ansteuerung eines elektronischen Lastschalters erhältlich. Dazu bietet diese

Typenreihe Möglichkeiten, die in dieser Preisklasse nicht üblich sind, wie:

- echte Anzeige des Istwertes auf einer 80 mm langen Skala
- PD + PI Regelverhalten
- automatische Kaltlöstellenkompensation bei Thermoelementen
- eingebaute Fühlerbruchsicherung
- Genauigkeit des Reglers: Klasse 1
- Je nach Ausführung bis zu zwei voneinander unabhängige Grenzwertschalter
- mit Skala versehenes Potentiometer zur Einstellung des Proportionalbandes
- Optische Anzeige des Arbeitszustandes
- Vertikale oder horizontale Einbaulage
- Abmessungen: 96 × 48 mm, also geeignet für Schalttafeleinbau

**Leserdienst 49**

### Unempfindlichkeit von Messumformern gegen seismische Einflüsse bestätigt

Die elektronischen Messumformer mit piezoresistiven Druckaufnehmern für Druck und Differenzdruck - Class 41 - von Honeywell sind gegen seismische Einflüsse unempfindlich und entsprechen somit Anforderungen, wie sie beim Einsatz in Elektrizitätswerken oder anderen besonders gefährdeten Anlagen verlangt werden.

Die Eignung wurde durch Tests in den Wyle Laboratories, USA, bekundet. Die Versuche, die bei maximaler Auslastung der Test-Einrichtungen durchgeführt wurden, bestätigten, dass die mit geeigneten Halterungen montierten Standard-Messumformer von Honeywell eine Unempfindlichkeit gegen seismische Einflüsse aufweisen, deren Stärke bis zu 2,5 mal höher liegt als die Grenze maximal voraussehbarer Erschütterungen. Bei den Tests der Erschütterungs- und Stosseinflüsse wurden die Messumformer Vibrationen in biaxialen Richtungen mit einer Beschleunigung von 5 m/s<sup>2</sup> ausgesetzt.

Die elektronischen Messumformer mit piezoresistiven Druckaufnehmern von Honeywell sind mit einem monolithischen Messsystem ohne jegliche bewegliche Teile und mechanische Dreh-, Stütz- oder Verbindungselemente ausgerüstet, wodurch eine besonders präzise Funktion und hohe Zuverlässigkeit auch in vibrationsbelasteten Anlagen wie Raffinerien, chemischen Produktionsstätten und Elektrizitätswerken gewährleistet wird. **Leserdienst 50**

### Ultraschall Schlammspiegelmessgerät USP 10

Ein Messgerät zur Erfassung der Grenzschicht zwischen Wasser und Schlamm in Absetzbecken oder Eindickern der Abwassertechnik.

In der Sonde sind Ultraschallsender und -empfänger zu einer Einheit zusammengebaut. Die Sonde hängt an einem Spezial-PTFE-Kabel, das auf einer Trommel mit

Motorantrieb aufgewickelt ist. Die benötigten Gleichspannungen werden über dieses Kabel ohne Schleifringe auf das Steuerungssystem übertragen.

Durch einen Zentralschalter mit Stellungen Auf- Ab- Stop-Automatik kann die Sonde von Hand auf und ab gefahren werden. In Stellung «Automatik» führt der Dreipunktregler des Nachlaufsystems die Sonde nach, so dass sie im Bereich der eingestellten Feststoffkonzentration verbleibt. Zwei einstellbare Endschräger begrenzen den Hub der Sonde.



Mit zwei externen Schaltern kann die Sonde bei gleichzeitiger Blockierung der Automatik abgehoben, gestoppt oder abgesenkt werden. Die Sonde kann damit über Einbauten und Krähwerke im Becken gefahren werden. **Leserdienst 51**

### Prägefoliendruck auf Glasflaschen

Dieses Druckverfahren bietet bekanntlich Dekorationseffekte, zum Beispiel in Gold, Silber oder Hochglanz, wie sie mit keinem anderen Verfahren erreicht werden können. Die Dekoration von Glasflaschen im Prägefoliendruck-Verfahren ist ohne Vorbehandlung der Flaschen unmöglich.

Um Glasflaschen bedrucken zu können, müssen dieselben entweder lackiert oder mit einer Kunststoffschicht ummantelt werden. Die Madag, 8953 Dietikon / Schweiz, bringt eine neue Pressor-Maschine auf den Markt, mit der kunststoffbeschichtete Glasflaschen in einem Arbeitsgang mittels einer mehrfarbigen Dekorfolie beprägt werden können. Die Dekorfolie besteht unter Verwendung von Druck und Wärme auf das Werkstück aufgeklebt wird.

Die Bedienungsperson legt die Flaschen von Hand auf zwei Walzen, welche durch einen drehbaren Werkzeugteller unter die Prägepresse geschwenkt werden. Das Bedrucken erfolgt durch eine rotierende, beheizte, mit Silicongummi beschichtete Walze im Abrollverfahren. Die Werkstücke sind nach dem Druckvorgang sofort trocknen und kratzfest.

**Leserdienst 52**

## Berichte, Informationen

### An ETH-Symposium mitgeteilt: Erstmals Erbfaktor chemisch hergestellt – er arbeitet korrekt!

Was noch vor wenigen Jahren kaum jemand für möglich gehalten hätte, ist nun dem Forscherteam von Professor *Har Gobind Khorana* gelungen: Die erste rein chemische Totalsynthese eines voll funktionstüchtigen Erbfaktors oder Gens ist perfekt! Khorana berichtete kürzlich über seine bahnbrechende Entdeckung an der Zürcher ETH anlässlich eines Symposiums, das zur Feier des siebenzigsten Geburtstags des Schweizer Chemienobelpreisträgers *Vladimir Prelog* veranstaltet worden war. Nicht ohne Erstaunen konnte man hören, dass der 54jährige Professor Khorana seine ersten Schulzeiten noch im Schatten indischer Mangobäume verbracht hatte. Inzwischen ist der heute weltweit als Kapazität anerkannte Gelehrte, dessen Arbeiten zur Entzifferung des Erbcodes 1968 mit dem Nobelpreis honoriert worden sind, am *Massachusetts Institute of Technology* tätig.

#### *Das Ergebnis einer 9jährigen Forschung*

9 Jahre harter Arbeit im Laboratorium und die Mitarbeit von über 12 Chemikern und Molekularbiologen hatte es gebraucht, bis die erste chemische Synthese eines kompletten Gens, bestehend aus Strukturgen, Start- und Stopregion, fertig war. Es handelt sich um den Erbfaktor aus dem Bakterium *Escherichia coli*, der chemisch aus einer Doppelkette von 406 sogenannten Nukleotiden aufgebaut ist, und der für die Herstellung von sogenannten Tyrosin-Transfer-RNA und damit indirekt für die Synthese von Eiweissstoffen im Organismus verantwortlich ist.

Je ein vollständiger Satz der Erbsubstanz findet sich in jedem Zellkern und besteht aus langen DNA-Fäden, die, würde man sie zu einem geraden Faden ausziehen und hintereinander legen, im Falle des Menschen beispielsweise pro Zelle eine Länge von ca. 2 m erreichen, bei einem Durchmesser von 1 Millionstel mm. Auf diesen langen Fadenmolekülen sind die einzelnen Erbfaktoren (beim Menschen total ca.

50000) in Reih' und Glied untergebracht. Es ist Khorana gelungen, das künstlich hergestellte Gen am richtigen Ort in die DNA-Fäden einzufügen und die so gewonnene Erbmasse in lebende Bakterienzellen einzubauen. Der Erfolg war durchschlagend: die künstliche Gensubstanz übernahm die normale biologische Aufgabe voll; sie war in ihrer Funktionsweise in keiner Art und Weise von der natürlichen zu unterscheiden!

#### *Die Forschung geht weiter*

Ähnliche Experimente bei höheren Tieren haben, da hier die Erbmasse verständlicherweise noch komplizierter aufgebaut ist, bislang noch keine derartige Erfolge gebracht. Es wäre aber denkbar, dass auch hier künstliche Gene – seien sie chemisch oder molekularbiologisch hergestellt – in ferner Zukunft zur Behebung von Erbkrankheiten eingesetzt werden könnten. Auf jeden Fall werden uns diese Experimente weiteren Einblick in die Vorgänge der Vererbung geben. IC

## Chemie-Wirtschaft

### Bergviks erweitert seine Tallölanlage auf 120 000 Jato

Der grösste Tallölhersteller in Europa, die Schwedische Bergviks Hartsprodukt AB, gemeinsam der Bergvik och Ala AB (Stora Koparberg Gruppe) und der Cellulosa AB gehörend, erweitert ihre 90000 Jato Anlage auf 120000 Jato. Die Anlage wird, wie schon bei der Erweiterung in 1974, den Luwa-Prozess verwenden.

Die neue Anlage besteht aus der Entpechung und der Harzsäurerektifikation. Mit einer Produktion von 80000 Jato wird sie Teile der alten Anlage ersetzen, die teilweise für die Trennung von Fettsäuren verwendet werden. Die Erweiterung ist so ausgelegt, dass sowohl Standard- als auch Spezialqualitäten von Harzsäure für neue Marktbedürfnisse hergestellt werden können.

Mit dieser Anlage wird es möglich sein, die verschiedensten Rohprodukte zu verarbeiten, darunter auch Rohallöl mit niedriger Säurezahl, welches bei der Verarbeitung von Holz-mischungen mit Birkenholz anfällt.

Luwa erhält den Auftrag für das Prozess-Engineering und die Lieferung der wichtigsten Anlagenteile, darunter vor allem spezielle Dünnschichtverdampfer und die neu entwickelte Lamellenkolonnenpackung von Sulzer. Die Anlage soll Ende 1978 in Betrieb gehen.

### Chemieaussehandel im ersten Quartal 1977:

#### Steigerung der Einfuhr, rückläufige Ausfuhr

Die Ergebnisse des Chemieaussehandels im ersten Quartal 1977 zeigen einmal mehr, dass dieser Industriezweig keineswegs ein unabhängiges, sich selbst genügendes Ganzes ist, sondern dass auch er den Marktschwankungen unterworfen ist, sind doch seine Erzeugnisse aus dem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken.

#### *Die Einfuhr hat um nahezu 20% zugenommen*

Während das vergangene «Chemie-Jahr» mit einer Gesamtwachstumsrate der Importe von 12,5% abgeschlossen hatte, wurde im ersten Quartal 1977 eine Zunahme um 18,6% registriert, was einer deutlichen Steigerung entspricht. Bedeutendster Sektor – mit einem Drittel der Einfuhr – sind die organischen chemischen Erzeugnisse, die 435 Millionen Franken erreichten und damit eine Zunahme um 10,8% zu verzeichnen hatten. Mit Importen im Wert von 244 Millionen Franken konnten die Kunststoffe – «zweitwichtigster» Sektor – die 1976 gegenüber dem Vorjahr erreichte Wachstumsrate von +26,1% beibehalten. Die Farbstoffeinfuhr bezifferte sich auf über 110 Millionen Franken, was eine Steigerung um 55,7% ergibt. Mit +20,2% hat

auch der Sektor pharmazeutische Produkte eine deutliche Zunahme erfahren.

Die Gesamteinfuhr erreichte 1283 Millionen Franken, d.h. 135 Millionen mehr als der Quartalsdurchschnitt des Vorjahres.

#### *Abflauende Exportsteigerung*

Ende des vergangenen Jahres hatte die Chemieausfuhr eine Gesamtwachstumsrate von über 10% registriert; im Januar fiel dieser Wert auf 5,2% und im Februar auf 1,9% zurück, während im März sogar ein Rückgang um 0,6% verzeichnet wurde. Dies ergibt für das erste Quartal 1977 eine Zunahme um nur 4,1%. Obschon die Chemieexporte die Importe immer noch reichlich übertreffen (Deckungsrate 164%), hofft man doch auf eine baldige Wendung der rückläufigen Tendenz.

Mit +2,9% haben die organischen chemischen Erzeugnisse eine unter dem Durchschnitt liegende Wachstumsrate registriert; die Farbstoffe ihrerseits haben um nur 0,7% zugenommen. Allein die pharmazeutischen Produkte konnten mit +7,1% eine «überdurchschnittliche» Steigerung für sich buchen. – (Drei Viertel der gesamten Chemieausfuhr entfallen auf diese drei Produktgruppen).

Immerhin darf festgestellt werden, dass sich die Gesamtchemieexporte auf 2,1 Milliarden Schweizer Franken bezifferten – ein Ergebnis, das um nahezu 110 Millionen über dem Quartalsdurchschnitt 1976 liegt.

IC

# Forschung, Wissenschaft

## Flüssigkristalle und ihre Anwendungen

Gehalten am wissenschaftlichen Kolloquium zu Ehren von Prof. H. Hopff anlässlich seines 80. Geburtstages (19. Oktober 1976).

Maged A. Osman \*

Zentral-Labor, Brown Boveri, Baden (Schweiz)

### Abstract

Liquid Crystals are Compounds whose molecules assume an order which lie intermediate between the almost perfect long-range order found in solid crystals and the statistical long-range disorder of an isotropic liquid. Thermotropic liquid Crystals are divided into nematic, cholesteric and smectic phases.

The structure and properties of these phases are described and the effect of molecular structure on their properties is discussed. Different application fields of liquid crystals are reviewed.

Als flüssigkristallin bezeichnet man flüssige Phasen, deren Ordnungszustand zwischen dem der isotropen Flüssigkeit (beschränkte Nahordnung der Moleküle) und demjenigen der Kristalle (3-dimensionale periodische Anordnung der Moleküle) liegt. Deshalb wird der flüssigkristalline Zustand auch als Mesophase bezeichnet. Flüssigkristalle zeigen zusätzlich zur molekularen Nahordnung eine gewisse Fernordnung [1]. Die flüssigen Kristalle fließen zwar wie isotrope Flüssigkeiten, ihre mechanischen, optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften sind jedoch anisotrop, d. h. richtungsabhängig. Sie zeigen z. B. Doppelbrechung, und ihre Viskosität hängt von der Orientierung der Moleküle relativ zur Strömungsrichtung ab.

Die Flüssigkristalle (FK) teilt man in lyotrope und thermotrope Phasen ein.

- lyotrope FK: Diese entstehen durch die Wechselwirkung polarer Stoffe mit bestimmten Lösungsmitteln
- thermotrope FK: Die flüssigkristalline Phase tritt innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls auf.

Es werden im folgenden nur die thermotropen Flüssigkristalle behandelt. Bei den thermotropen FK unterscheidet man zwischen nematischen, cholesterinischen und smektischen Strukturen [2].

### Struktur und Eigenschaften der Mesophasen

#### Nematisch (griech. fadenartig)

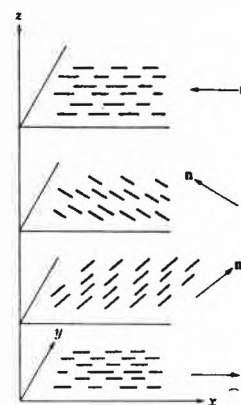
Die stäbchenförmigen Moleküle dieser Phase zeigen im zeitlichen Mittel eine weitgehende Parallelordnung

\* Dr. M. A. Osman, Zentrallaboratorium, Brown, Boveri & Cie., CH-5401 Baden

(Abb. 1). Die Schwerpunkte der Moleküle sind jedoch keiner Ordnung unterworfen. Dadurch entstehen dünne, milchigtrübe Flüssigkeiten, die sich optisch und dielektrisch wie einachsige Kristalle verhalten.



nematisch



cholesterinisch



smektisch

Abb. 1: Struktur der flüssigkristallinen Phasen

Die Güte der Parallelorientierung wird durch den Ordnungsgrad  $S$  beschrieben [3-5] und nimmt mit steigender Temperatur stetig ab, da die Moleküle mehr kinetische Energie erhalten. Bei einer bestimmten Temperatur fällt der Ordnungsgrad sprunghaft auf 0, und die

nematische Flüssigkeit geht in die klare isotrop-flüssige Phase über. Diese Temperatur wird als Klärpunkt bezeichnet. Für die praktische Anwendung sind die optischen sowie die dielektrischen Eigenschaften der nematischen Flüssigkristalle von besonderem Interesse. Ihre dielektrischen Eigenschaften werden durch zwei Dielektrizitätskonstanten, eine parallel zur Vorzugsrichtung der Moleküle  $\epsilon_{\parallel}$ , die andere senkrecht dazu  $\epsilon_{\perp}$ , beschrieben.

#### Cholesterinisch

Diese Phase wurde zuerst an Cholesterin-Derivaten beobachtet und danach benannt. Sie tritt nur bei optisch aktiven Stoffen auf. Die Moleküle sind in übereinander geschichteten, nematischen Ebenen, deren Vorzugsrichtung um einen bestimmten Winkel gleichsinnig verdreht ist, angeordnet (Abb. 1). Dadurch entsteht eine Helix-Struktur mit konstanter Ganghöhe. Die Moleküllängsachsen sind in jeder Ebene parallel zueinander orientiert und stehen senkrecht auf der Schraubenachse. Die Stärke der Verdrehung und ihr Drehsinn hängt von der jeweiligen Substanz ab. Die cholesterinischen Substanzen zeigen eine sehr hohe optische Aktivität (in einigen Fällen das tausendfache derjenigen von Quarz). Mit dieser Helix-Struktur hängt auch eine selektive Reflexion, deren Wellenlänge der Ganghöhe der Helix entspricht, zusammen [6]. Eine Änderung der Ganghöhe [7] etwa durch thermische,

magnetische oder elektrische Energie, drückt sich in einer Änderung der optischen Eigenschaften (der Farbe) aus.

Mit Hilfe stärkerer elektrischer oder magnetischer Felder kann man sogar die Helix-Struktur beseitigen und man erhält eine nematische Phase.

#### Smektisch (griech. seifenartig)


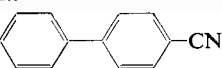
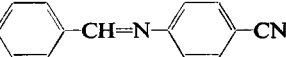
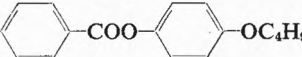
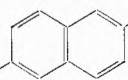
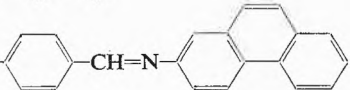

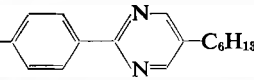
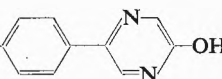
Neben der ausgeprägten Parallellagerung der Moleküle (Abb. 1) sind die Molekülschwerpunkte, im Gegensatz zur nematischen Phase, in Ebenen angeordnet. Dadurch entsteht eine wachsartige Masse, die viel viskoser ist als die beiden andern flüssigkristallinen Phasen. Es sind verschiedene smektische Phasen bekannt [8, 9] (A, B, C... H), die sich voneinander durch die jeweilige Molekülanordnung in der Ebene unterscheiden.

#### Molekülbau und flüssigkristalline Eigenschaften

Beim Schmelzen eines thermotropen Flüssigkristalls ist die thermische Energie nicht gross genug, um die kristalline Substanz mit ihrer 3-dimensional-periodischen Anordnung in eine völlig ungeordnete isotrope Schmelze umzuwandeln. Es bleiben genügend starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bestehen, wodurch eine gewisse Ordnung der Moleküle erhalten bleibt. Beim weiteren Aufheizen der Schmelze über den Klärpunkt hinaus geht die flüssigkristalline Phase in die isotrope über. Das Auftreten der Mesophase ist also

Tabelle 1:

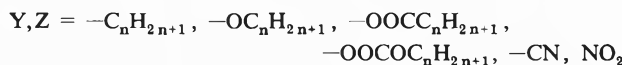
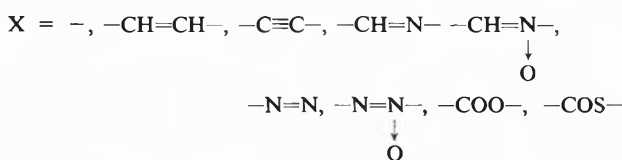
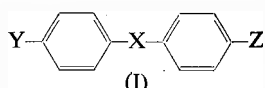
Neumatische Phasen aus verschiedenen Substanzklassen

	K	N	I	Literatur
<i>Aliphaten</i>				
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	.	44°C . 46°C .		[11]
<i>Alicyclen</i>				
$\text{C}_4\text{H}_9$  $\text{COOH}$	.	41 . 94 .		[12]
<i>Aromaten</i>				
$\text{C}_9\text{H}_{11}$  $\text{CN}$	.	22,5 . 35 .		[13]
$\text{H}_7\text{C}_3$  $\text{CN}$	.	65 . 77 .		[14]
$\text{C}_6\text{H}_{13}$  $\text{OC}_4\text{H}_9$	.	39 . 49 .		[15]
$\text{H}_9\text{C}_4\text{O}$  $\text{COOH}$	.	198 . 208,5 .		[16]
$\text{H}_3\text{CO}$  $\text{CH}=\text{N}$ 	.	155 . 213,5 .		[17]
<i>Heterocyclen</i>				
$\text{H}_9\text{C}_4\text{O}$  $\text{C}_6\text{H}_{13}$	.	40 . 53 .		[10]
$\text{H}_{13}\text{C}_6$  $\text{OH}$	.	149 . 159 .		[10]

K = kristallin  
N = nematisch  
I = isotrop

durch eine starke anisotrope Wechselwirkung zwischen den Molekülen bedingt, die sich durch die anisotrope Polarisierbarkeit der Moleküle beschreiben lässt [3-5]. Je grösser die Polarisierbarkeitsanisotropie, desto stabiler ist die Mesophase und desto höher liegt der Klärpunkt.

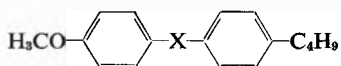
Dementsprechend handelt es sich bei Flüssigkristallen im allgemeinen um Verbindungen mit langgestreckten, planaren Molekülen, die konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme aufweisen. Für viele der heute bekannten flüssigkristallinen Verbindungen [10] lässt sich eine allgemeine Formel (I) aufstellen:



Mesophasen findet man aber auch unter den aliphatischen, alicyclischen, heterocyclischen und nicht benzoiden aromatischen Verbindungen (Tabelle 1). Alle diese Substanzen weisen aber die soeben erwähnten Merkmale auf.

Nicht nur das Auftreten der Mesophase ist von der chemischen Struktur abhängig, sondern auch ihre Stabilität (Klärpunkt). Die mittlere Gruppe X in Formel (I) beeinflusst die Planarität des Moleküls und die Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems. Dies macht sich bemerkbar bei der Stabilität der Mesophase bzw. des Klärpunkts (Tabelle 2).

Tabelle 2: Einfluss der Brücke X auf die Stabilität der Mesophase

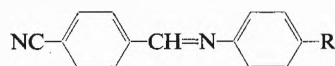


X	K	N	I	Literatur
-COO-	40°C	24,5°C		[15]
-C≡C-	49	37		[18]
-CH=N-	22	47		[19]
-N=N-	32	47		[20]

Die Flügelgruppen tragen stark zur Stabilität der Mesophase sowie der dielektrischen Eigenschaften bei (Tabelle 3).

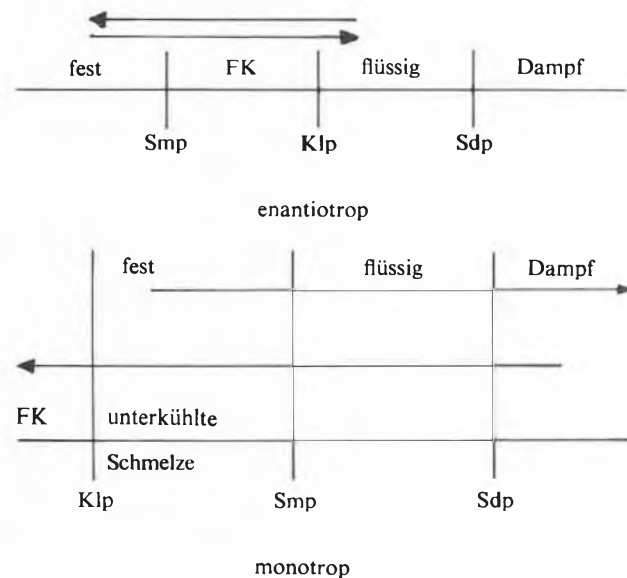
Oft liegt die Schmelztemperatur so hoch, dass die zugeführte, thermische Energie genügt, um jede Ordnung der Moleküle zu zerstören. Die Schmelze zeigt dann keine Mesophase, obwohl die Moleküle die gleiche anisotrope Polarisierbarkeit besitzen wie manche Flüssigkristalle. Solche Substanzen sind potentielle flüssige Kristalle und ihre Mesophase lässt sich manchmal

Tabelle 3: Einfluss der Substituenten auf die flüssig-kristallinen Eigenschaften



R	K	N	I	Literatur
CH <sub>3</sub>	142,5°C			[10]
OCH <sub>3</sub>	115	125		[21]
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	115	132		[10]
CN	221			[10]
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	67	72		[22]

durch Unterkühlung der Schmelze beobachten. Die unterkühlten Mesophasen werden als monotrop bezeichnet.



Für die praktische Anwendung ist der Temperaturbereich der Mesophase sehr wichtig (Schmelzpunkt-Klärpunkt), da er den Betriebsbereich darstellt. Für die meisten Anwendungen wird der Bereich 0-70°C als ausreichend betrachtet. Es gibt aber bis jetzt keine ein-

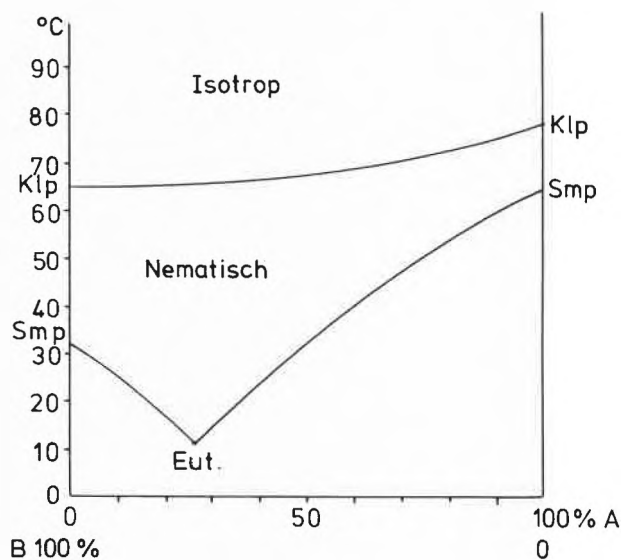
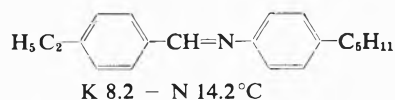
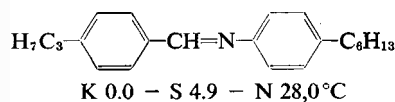
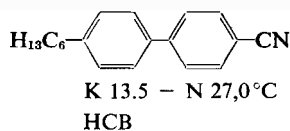
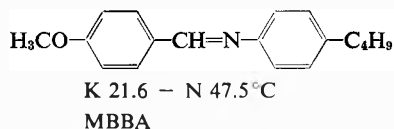


Abb. 2: Phasendiagramm einer Zweikomponenten-Mischung

zige Verbindung, deren Mesophase sich über den ganzen Temperaturbereich erstreckt. Deshalb werden eutektische Mischungen aus verschiedenen Komponenten hergestellt. Solche Mischungen bieten oft breite Mesophasen-Bereiche (Abb.2) und erlauben verschiedene Eigenschaften zu kombinieren und zu modifizieren, z. B. Viskosität, dielektrische Eigenschaften usw. Daher sind tieferschmelzende Flüssigkristalle von besonderem Interesse. Die Entdeckung des MBBA [13] war 1969 eine Sensation. Heute kennt man mehrere tieferschmelzende Flüssigkristalle [13, 23, 24].



S = smektisch      K = kristallin      N = nematisch

### Anwendungen

In den letzten Jahren sind eine ganze Reihe von Anwendungsmöglichkeiten der Flüssigkristalle, speziell der nematischen und cholesterinischen, gefunden worden.

#### 1. Analytik

Nematische Flüssigkristalle werden in verschiedenen Methoden der Molekülspektroskopie als Lösungsmittel benutzt, um isotrope Verbindungen zu orientieren. Werden flüssigkristalline Substanzen als Lösungsmittel benutzt, so beobachtet man oft ein Ausrichten der Fremdmoleküle entsprechend der Vorzugsrichtung des Flüssigkristalls. In der Kernresonanzspektroskopie z. B. werden auf diese Weise die anisotropen Anteile der Spin-Spin-Kopplungen messbar [25, 26].

In der Gaschromatographie werden seit einigen Jahren Flüssigkristalle als stationäre Phasen für schwer trennbare Mischungen eingesetzt. Insbesondere ist die vorzügliche Trennung von *o*-, *m*- und *p*-Isomeren, die auf einer erhöhten Wechselwirkung des *p*-Isomers mit den Flüssigkristallen infolge seiner gestreckten Molekülform beruht, zu erwähnen [27, 28].

#### 2. Chemische Reaktionen

Es ist zu erwarten, dass chemische Reaktionen in Flüssigkristallen merklich anders als in isotropen Lösungsmitteln verlaufen. So lassen sich z. B. Polymerisationsreaktionen von Monomeren im flüssigkristallinen Medium beschleunigen [29]. Auch flüssigkristalline Monomere lassen sich zu Polymeren mit flüssigkristallinen Eigenschaften überführen [30]. Stereospezifische Reaktionen in Flüssigkristallen sind ein Gebiet der Zukunft.

#### 3. Anzeigetechnik

Die grösste Aktivität auf dem Gebiet der Flüssigkristalle liegt zur Zeit bei der Entwicklung von elektrooptischen Anzeigeelementen (Displays). Für diesen Zweck werden vor allem nematische Flüssigkristalle verwendet, die in einigen Fällen kleine Zusätze von cholesterinischen FK enthalten. Die Flüssigkristallschicht liegt in den Anzeigen zwischen zwei Glasplatten, die einen Abstand von ca. 10  $\mu\text{m}$  haben und an den Rändern miteinander verklebt sind (Abb.3). Die Innenseiten der Glasplatten sind mit durchsichtigen Elektroden versehen und die Oberflächen so präpariert, dass die Moleküle des FK eine bevorzugte Orientierung erhalten. Durch Anlegen einer Spannung an die Elektroden werden die FK-Moleküle an diesen Stellen anders orientiert, wodurch sich die optischen Eigenschaften der FK-Schicht ändern. So lässt sich ein Hell-Dunkel (Schwarz-Weiss)-Effekt erzielen.

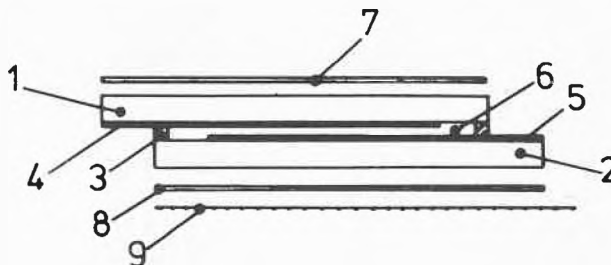


Abb. 3: Schematischer Aufbau einer FK-Anzeige

- 1, 2 Glasplatten
- 3 Verklebung
- 4, 5 Durchsichtige Elektroden
- 6 FK-Schicht
- 7 Vorderer Polarisator
- 8 Hinterer Polarisator
- 9 Reflektor

Werden die Flüssigkristalle durch das elektrische Feld in Strömungen versetzt, spricht man von elektrohydrodynamischen Effekten (z. B. dynamische Streuung) [31]. Geschieht die Umorientierung hingegen auf dielektrischem Wege, dann wird dies als Feldeffekt (z. B. Twisted Nematic [32]) bezeichnet.

In der «Twisted Nematic»-Anzeige sind die Oberflächen der beiden Glasplatten so behandelt, dass die FK-Moleküle parallel zur Oberfläche liegen und die Molekülorientierung auf der gegenüberliegenden Fläche um 90° verdreht ist. An den Aussenseiten der Glasplatten werden Polarisatoren mit der Polarisationsrichtung parallel zur entsprechenden Molekülorientierung und ein Reflektor angebracht (Abb.4). So wird

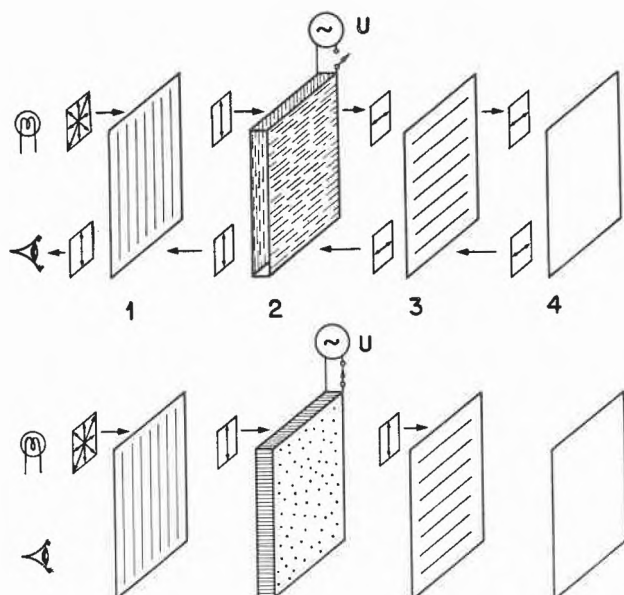


Abb. 4: Funktionsweise der «Twisted Nematic»-Anzeige

- 1 = vorderer Polarisator  
 2 = FK-Anzeige mit verdrehter nematischer Schicht  
 3 = hinterer Polarisator  
 4 = Reflektor

das einfallende Licht durch den vorderen Polarisator linear polarisiert und die Schwingungsrichtung durch die FK-Spirale um  $90^\circ$  verdreht. Da die Durchlassrichtung des hinteren Polarisators senkrecht zu der des vorderen steht, tritt der verdrehte Lichtstrahl durch ihn hindurch, wird vom Reflektor reflektiert und gelangt auf dem gleichen Weg zum beobachtenden Auge.

Durch Anlegen einer Spannung (ca. 3 V) an die Elektroden werden die FK-Moleküle parallel zum Feld ausgerichtet (senkrecht zur Oberfläche). In diesem Falle wird die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes nicht geändert, wird vom hinteren Polarisator absorbiert und das Anzeigeelement erscheint an dieser Stelle dunkel.

Farbige Effekte können durch die Verwendung von farbigen Polarisatoren [33] oder geringen Farbstoffzusätzen zu den FK herbeigeführt werden (Guest-Host-Effekt) [34, 35]. Beim Guest-Host-Effekt werden dichroitische Farbstoffmoleküle in einer FK-Matrix eingelagert und nehmen die Orientierung der FK-Moleküle an. Im Unterschied zu den normalen monochroitischen Farbstoffen hängt die von den dichroitischen Farbstoffen absorbierte Lichtmenge von der Orientierung ihrer Moleküle zum elektrischen Feldvektor des einfallenden Lichtes ab. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes auf die FK-Schicht werden die FK-Moleküle zusammen mit den eingelagerten Farbstoffmolekülen umorientiert, was zu einer Änderung der Intensität der Lichtabsorption führt.

Heute werden FK-Anzeigen für Digitaluhren, Voltmeter und andere Messgeräte bereits serienmässig hergestellt. An der Entwicklung von Grossflächen-Anzeigen (z.B. flachen Bildschirmen) wird zur Zeit in verschiedenen Laboratorien intensiv gearbeitet.

#### 4. Thermographie

Einige cholesterinische FK finden bereits Anwendung in der Thermographie, da die Farbe des reflektierten Lichtes temperaturabhängig ist. Dabei können Temperaturunterschiede von  $0,1^\circ\text{C}$  gemessen werden. Diese Art der Temperaturmessung wird mit Vorteil in der Medizin zur Diagnose von Durchblutungsstörungen und malignen Tumoren angewendet [36]. Ebenfalls wird diese Methode in der zerstörungsfreien Materialprüfung und der Mikroelektronik zum Nachweis von Defekten und besonders belasteten Stellen benützt [37]. Die oben erwähnten Anwendungen sind nur einige Beispiele der zahlreichen Möglichkeiten, wo Flüssigkristalle heute eingesetzt werden oder eingesetzt werden können.

#### Literaturverzeichnis

- 1 P.G. de Gennes: The physics of liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1974.
- 2 G.W. Gray und P.A. Winsor: Liquid Crystals and Plastic Crystals, vol 1, Ellis Horwood Publisher, 1974.
- 3 W. Maier und A. Saupe: Z. Naturforsch. 13a (1958) 564.
- 4 W. Maier und A. Saupe: Z. Naturforsch. 14a (1959) 882.
- 5 W. Maier und A. Saupe: Z. Naturforsch. 15a (1960) 287.
- 6 H.L. de Vries: Acta crystallogr. 4 (1951) 219.
- 7 J.L. Ferguson: Mol. Cryst. 1 (1966) 293.
- 8 H. Sackmann und D. Demus: Forstsch. Chem. Forsch. 12 (1969) 349.
- 9 H. Sackmann und D. Demus: Mol. Cryst. 21 (1973) 239.
- 10 D. Demus, H. Demus und H. Zashcke: Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag, Leipzig, 1974.
- 11 K. Markau und W. Maier: Ber. 95 (1962) 4.
- 12 H. Schuber, R. Dehne und V. Uhlig: Z. Chem. 12 (1972) 219.
- 13 G.W. Gray, K.J. Harrison und J.A. Nash: Liquid crystals and ordered fluids 2 (1974) 617.
- 14 A. Boller, H. Scherrer und M. Schadt: Proc. IEEE 60 (1972) 1002.
- 15 R. Steinsträsser: Z. Naturforsch. 27b (1972) 774.
- 16 G.W. Gray und B. Jones: J. Chem. Soc., (London) 1954, 683.
- 17 G.W. Gray: J. Chem. Soc. (London) 1959, 1545.
- 18 R.E. Rondeau et al: J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 1069.
- 19 H. Kelker und B. Scheurle: Angew. Chem. intern. Edit. 8 (1969) 884.
- 20 R. Steinsträsser und L. Pohl: Z. Naturforsch. 26b (1971) 577.
- 21 W.H. de Jeu: Philips Res. Rep. 27 (1972) 172.
- 22 C. Tani: Appl. Phys. Lett. 19 (1971) 241.
- 23 M.A. Osman: Z. Naturforsch. 31b (1976) 801.
- 24 J. Nehring und M.A. Osman: Z. Naturforsch. 31a (1976) 786.
- 25 A. Saupe: Angew. Chem. 80 (1968) 99.
- 26 A. Saupe: Mol. Cryst. 16 (1972) 87.
- 27 H. Kelker und E. v. Schivizhoffen: Advances in Chromatogr. 2 (1968) 247.
- 28 H. Kelker et al: Mol. Cryst. 12 (1971) 113.
- 29 A.A. Baturin, Y.B. Amerik und B.A. Krentsel: Mol. Cryst. 16 (1972) 117.
- 30 L. Strzelecki und L. Liebert: Bull. Soc. Chim. France 1973 597 u. 650.
- 31 G.H. Heilmeyer, L.A. Zanoni und L.A. Burton: Proc. IEEE 56 (1968) 1162.
- 32 M. Schadt und W. Helfrich: Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 127.
- 33 T.J. Scheffer: J. Appl. Phys. 24 (1973) 4799.
- 34 G.H. Heilmeyer, J.A. Castellano und L.A. Zanoni: Mol. Cryst. 8 (1969) 293.
- 35 D.L. White und G.N. Taylor: J. Appl. Phys. 45 (1974) 4718.
- 36 M. Gautherie: J. Physics (Paris), Colloq. 4 (1969) 122.
- 37 H. Liebig und K. Wagner: Chemiker-Ztg. 95 (1971) 733.

## Flash Pyrolysis – Synthetic and Mechanistic Aspects\*

Curt Wentrup\*\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, BRD

## Abstract

Some examples of synthetically useful flash pyrolysis reactions are presented, and the reaction mechanisms are discussed. Cyanocyclopentadienes, -indenes, and -pyrroles are produced by pyrolysis of the appropriate triazoloarenes or isatins, or as the end products of carbene-nitrene rearrangements. Fulvenallene is formed from benzocyclopropene, phthalide, phenyldiazomethane, 7-norbornadienyl acetate, and other precursors. Cyclopropa [b]-naphthalene and cyclopropa [b]-1,6-methano [10]-annulene yield 2-ethynylindene and acenaphthene, respectively. *α*-Coumaranone yields fulvene. Pyrido- and pyrimido [2,1-a] isoindoles are obtained by carbene-carbene rearrangements, starting from *v*-triazolo [1,5-a]-azines. The pyrolysis of 5-aryltetrazoles leads to diazo-compounds, triazoloazines, or carbenes. 2,5-Diaryltetrazoles give indazoles or fluorenes, also obtainable from 2,4-diaryl-1,3,4-oxadiazolin-5-ones. Arylacetylenes, five- and six-membered hetarylacetylenes, isocyanamines, and ketenimines are formed by pyrolysis of appropriately 4-substituted isoxazol-5-ones.

The technique of flash pyrolysis [1] involves the exposure of molecules to high temperatures for very short periods of time, e.g. between  $10^{-3}$  and  $10^{-1}$  seconds. For preparative purposes, this is conveniently carried out by distilling or subliming the substrate through an electrically heated quartz tube connected to a liquid nitrogen trap and a high vacuum line. The vacuum to be used depends very much upon the nature of the phenomenon under investigation. For example, many secondary reactions are due to the formation of chemically activated ("hot") molecules, which rearrange or decompose prior to trapping. This can often be avoided by increasing the pressure to about 1 mm with the aid of nitrogen as a carrier gas.

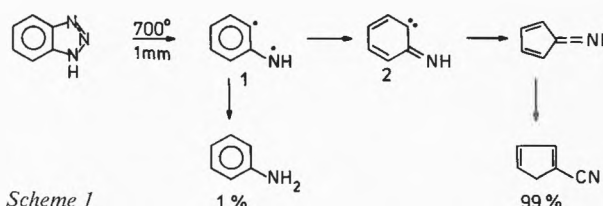
Because the molecules experience relatively few collisions, the temperatures used in flash pyrolysis are, of necessity, much higher than those customarily used in organic chemistry. Hence the occasional contention that flash pyrolysis conditions are extremely violent ones\*\*\*. That this is not the case is shown by the fact that an attempted distillation of phenyl azide at atmospheric pressure results in an explosion; however, the azide is recovered largely unchanged after "pyrolysis" at  $300^\circ$  and  $10^{-2}$  mm. At lower pressure the azide can still be recovered at higher temperatures. Aryldiazomethanes can even be prepared at  $400^\circ$  in the gas-phase (see Scheme 15), although they decompose slowly in solution at room temperature.

Flash pyrolysis is particularly useful for the isolation of kinetically unstable compounds which are often in-

accessible by wet methods. In the following some examples, mainly from my Lausanne research group, are given.

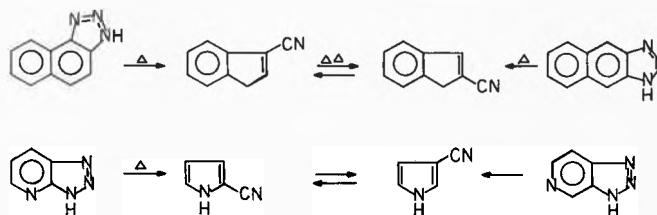
## Cyanocyclopentadienes

The pyrolysis of benzotriazole at  $700^\circ\text{C}$  and 1 mm of nitrogen as carrier gas results in a 99% yield of 1-cyanocyclopentadiene together with a 1% yield of aniline (Scheme 1). The latter can be rationalized as



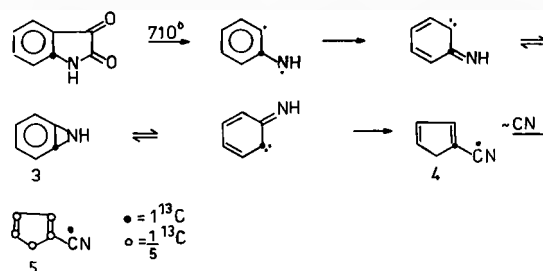
Scheme 1

arising from hydrogen capture by a 1,3-diradical (1), an unfavourable process under the low pressure conditions. The 1-cyanocyclopentadiene is ascribed to a Wolff-type ring contraction in iminocyclohexadienylidene (2). In a similar manner, substituted benzotriazoles, naphthotriazoles, and 1*H*-triazolopyridines yield the corresponding cyanocyclopentadienes, cyanoindenes, and cyanopyrroles (Scheme 2) [2]. All these compounds are difficult to synthesize by other means.



Scheme 2

Cyanocyclopentadiene itself dimerises rapidly at room temperature, and the dimers cannot be completely monomerized. The five-ring nitriles undergo sigmatropic shifts of the cyano group at elevated temperatures, resulting in interconversion of the 2- and 3-cyanoindenes and the 2- and 3-cyanopyrroles [2].



Scheme 3

\* Lecture presented at the Chemische Gesellschaft Fribourg, University of Fribourg (Switzerland), 23. November, 1976.

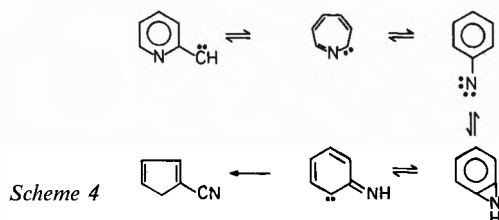
\*\* Prof. Dr. C. Wentrup, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Lahnberge, Postfach 1929, D-3550 Marburg.

Also associated with the University of Lausanne.

\*\*\* One well known chemist has described it as hitting the molecule over the head with a sledge-hammer.

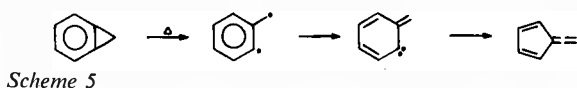
Cyanocyclopentadiene is also formed by the extrusion of two molecules of CO from isatin (Scheme 3). The mechanism of ring contraction was examined in this case by pyrolysis of 7a-<sup>13</sup>C-isatin at 710°/10<sup>-3</sup> mm. The observed CN/C<sub>ring</sub> label ratio of 5:1 in the product (5) demonstrates the intermediacy of 1H-benzazirine (3) prior to ring contraction. The initial product 4 cannot be isolated due to the rapid shifts of the cyano group, which result in scrambling of the ring label over the five ring carbon atoms [3]. This mechanism is further supported by the fact that isatins substituted by methyl groups in the benzenoid ring yield small amounts of the two toluidines required by the 1H-benzazirine intermediate [4].

Furthermore, cyanocyclopentadiene is a rearrangement product of phenylnitrene (from phenyl azide) as well as of all the pyridylcarbenes in the gas-phase. <sup>13</sup>C-labelling and product studies have established that the pyridylcarbenes interconvert with phenylnitrene, and the labelling results strongly support the postulate that ring contraction takes place after isomerization of phenylnitrene to 1H-benzazirine (Scheme 4) [3].



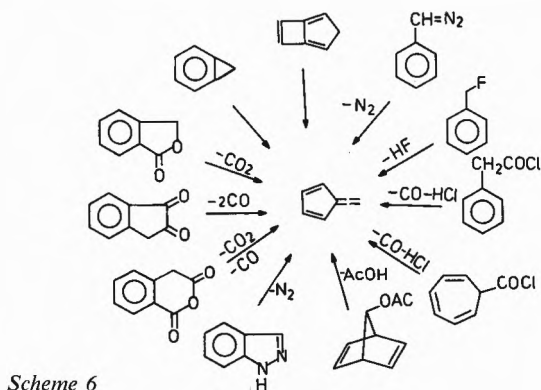
### Fulvenallene

The interconversion of 1H-benzazirine and iminocyclohexadienylidene has an all-carbon analogy in benzocyclopropene and methylenecyclohexadienylidene (Scheme 5). The Wolff-type rearrangement product



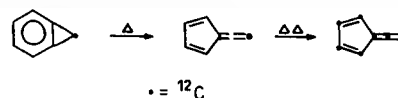
Scheme 5

of methylenecyclohexadienylidene, fulvenallene, is easily prepared by pyrolysis of benzocyclopropene [5], as well as from several other precursors shown in Scheme 6 [6].



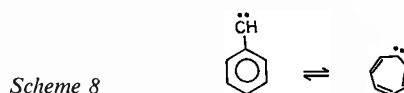
Scheme 6

The mechanism of ring contraction in benzocyclopropene was examined by pyrolysis of the 1-<sup>12</sup>C-derivative (depleted of <sup>13</sup>C) (Scheme 7) [7]. While benzocyclopropene is a kinetically unstable molecule, it is stable up to 500° under flash pyrolysis conditions, and it can, indeed, be prepared by pyrolysis [8]. The rearrangement to fulvenallene is complete at ca 700°. The pyrolysis of 1-<sup>12</sup>C-benzocyclopropene at 750°–800° resulted in a largely specifically labelled fulvenallene which, when repyrolyzed at 1000°–1050° underwent complete automerization (Scheme 7).



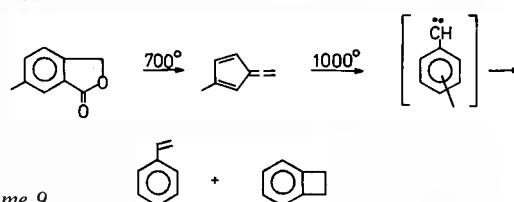
Scheme 7

This astounding result can be understood if fulvenallene interconverts with phenylcarbene. The latter in turn is known [9] to interconvert with cycloheptatrienylidene (Scheme 8) and to undergo ring contraction to fulvenallene with complete carbon scrambling by flash pyrolysis [10]. If such a mechanism were operating, a methylfulvenallene should interconvert with a tolylcarbene (Scheme 9) which is known [11] to rearrange to styrene and benzocyclobutene by means of the ring expansion shown in Scheme 8.



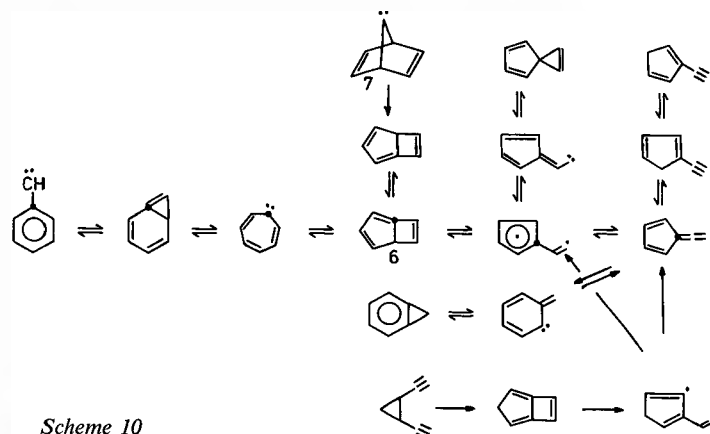
Scheme 8

Therefore, 2-methylfulvenallene was prepared by pyrolysis of 6-methylphthalide at 700°. Further pyrolysis of this fulvenallene at 1000° did in fact give a mixture of styrene and benzocyclobutene [12] (Scheme 9).



Scheme 9

So far, we have only shown that fulvenallene undergoes carbon scrambling, and that this probably takes place via phenylcarbene. We would like to know how the



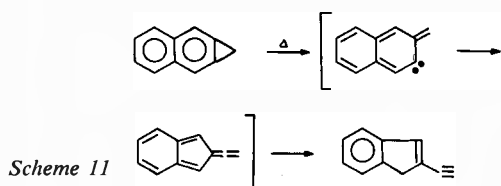
Scheme 10

carbon scrambling and ring contraction in phenylcarbene itself occur. On the basis of a new  $^{13}\text{C}$ -labelling experiment on phenylcarbene we suggest that these complicated reactions take place via bicyclo[3.2.0]hepta-1,3,6-triene (**6**) (Scheme 10). This seems to be the most rational way to explain the observation that 1- $^{13}\text{C}$ -phenylcarbene at  $590^\circ\text{C}/1\text{ mm N}_2$  gave a fulvenallene with an excess of label at the 5-position.

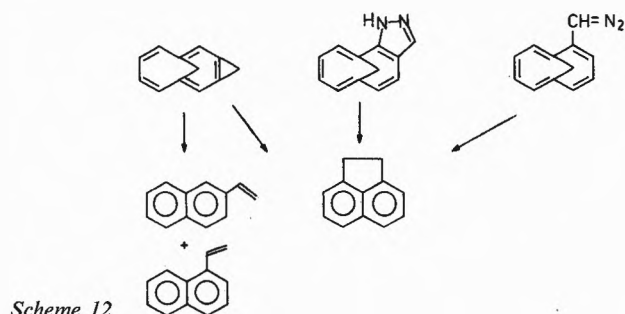
Scheme 10 also shows several other known or postulated intermediates and routes to fulvenallene on the  $\text{C}_7\text{H}_6$  energy surface. (For the diethynylcyclopropane route, see ref. [6f]; spiro[2.4]heptatriene and fulvenylcarbene [not yet reported to yield fulvenallene]: cf. ref. [13]; ethynylcyclopentadienes: ref. [5, 6a-b]; for the existence of cycloheptatetraene, a valene isomer of cycloheptatrienyliene, see also ref. [14].) It is of particular interest that flash pyrolysis of 7-norbornadienyl acetate at  $450^\circ$  may yield 7-norbornadienyliene (**7**) [15] which rearranges to **6** and then to cycloheptatrienyliene and its dimerization product, heptafulvalene [16]. The pyrolysis of 7-norbornadienyl acetate at  $800^\circ\text{C}$  resulted in the formation of fulvenallene [17]. The new mechanisms of ring contraction in phenylnitrene and phenylcarbene (Schemes 4 and 10) are quite different. To some extent the same types of intermediates occur, but in a different order in the two schemes. In other words, the barrier heights separating the various intermediates must be different in the two systems.

#### Pyrolysis of naphthalene and [10]annulene derivatives

The pyrolysis of cyclopropa[b]naphthalene yields 2-ethynylindene [18] (Scheme 11). Quite a different type



of product is found in the pyrolysis of the cyclopropa-, pyrazolo-, and diazomethyl-derivatives of 1,6-methano-[10]annulene shown in Scheme 12, all of which yield acenaphthene as a major product at  $500^\circ\text{--}700^\circ\text{C}$ . Deuterium labelling of the central bridge in the cyclopropa [10]annulene resulted in scrambling of deuterium among all positions in the products. The compound

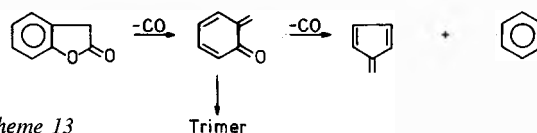


Scheme 12

labelled with  $^{12}\text{C}$  in the lateral cyclopropene ring has been prepared, and the positions of label in the products are being determined [19].

#### Fulvene

In contrast to phthalide, which yields fulvenallene after  $\text{CO}_2$ -elimination (Scheme 6), the isomeric  $\alpha$ -coumarone extrudes only CO by flash pyrolysis (Scheme 13).

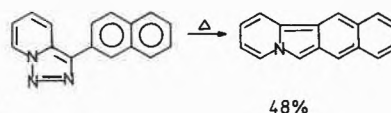
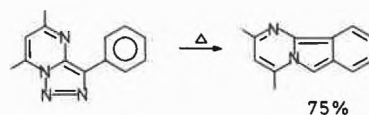


Scheme 13

The resulting intermediate either trimerises, or loses one more molecule of CO with formation of a solution of fulvene in benzene. Although the yield is low, this reaction represents a simple, one-step synthesis of fulvene [5].

#### Pyrido- and pyrimido[2,1-a]isoindoles

Condensed isoindoles (Scheme 14) are obtained from

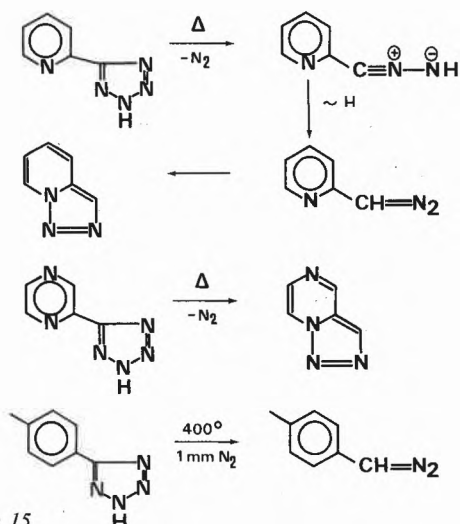


Scheme 14

triazoles by means of a series of carbene-carbene rearrangements of the type described in Scheme 8. Flash pyrolysis is the method of choice for the synthesis of isoindoles of this kind, since these compounds are highly reactive in solution. The pyrimido[2,1-a]isoindole system was previously unknown, and it is doubtful whether it could be prepared in solution at all. It is obtained as yellow crystals by pyrolysis of the triazolo [1,5-a]pyrimidine at  $400^\circ\text{C}$ . Likewise, benzopyrido[2,1-a]isoindole is obtained as dark red crystals (Scheme 14) (while the positions of benzo-annulation have not been determined, the linear structure shown is the most likely). In a similar manner, fluorenes, azafluorenes, and carbazoles can be prepared in high yields by pyrolysis of diaryldiazomethanes or 3-aryl-*v*-triazolo[1,5-a]pyridines [20].

#### Triazoles and diazo-compounds from tetrazoles

The pyrolysis of 5-aryltetrazoles has proven to be a most convenient way to produce arylcarbenes in the gas-phase. The tetrazoles first eliminate one molecule of  $\text{N}_2$  to give an intermediate which may be a nitrile imine (Scheme 15). This intermediate rearranges to a

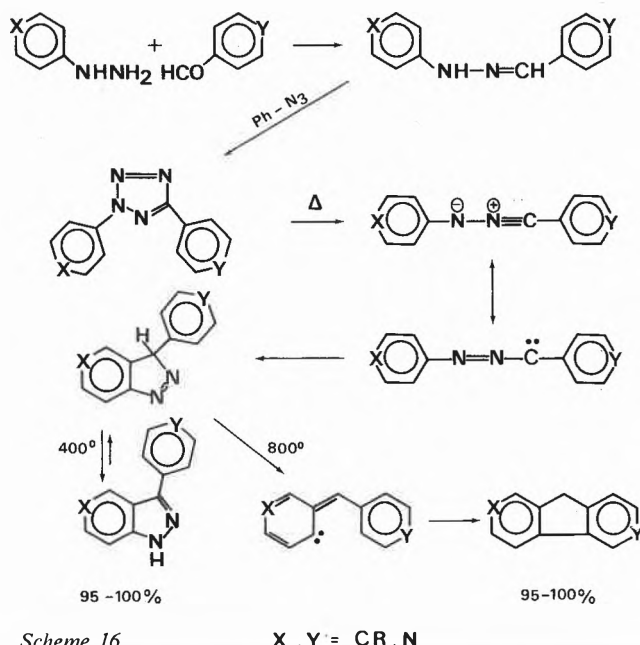


Scheme 15

diazo-compound, isolable as such from the pyrolysis of 5-p-tolyltetrazole. The 2-diazomethylpyridine cyclizes to *v*-triazolo[1,5-a]pyridine, which is isolable from the pyrolysis of 5-(2-pyridyl)tetrazole. *v*-Triazolo[1,5-a]pyrazine and *v*-triazolo[1,5-c]quinazolines, novel heterocyclic systems with purine-like skeletons, are similarly prepared by pyrolysis of 5-(2-pyrazinyl)tetrazole and 5-(4-quinazolyl)-tetrazoles, respectively. When these pyrolyses are carried out at higher temperatures, a second molecule of N<sub>2</sub> is lost, yielding the corresponding arylcarbenes [21].

### Indazoles and fluorenes from nitrile imines

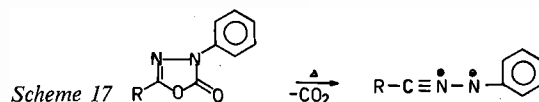
By extrapolation from Scheme 15, 2,5-diaryltetrazoles are expected to yield disubstituted nitrile imines (Scheme 16). This reaction is known to occur in solution, where the nitrile imines can be intercepted in 1,3-dipolar cycloaddition reactions [22]. In the gas-phase at 400°C, however, the nitrile imines undergo an electrophilic substitution onto the aromatic rings; the



Scheme 16

X, Y = CR, N

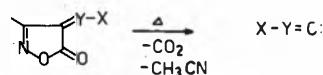
reaction can be formulated as taking place via the carbene resonance structure of the nitrile imine. The resulting indazoles are obtained in very high yields (Scheme 16) [23]. The same reaction can be observed even by pyrolysis of the diaryltetrazoles in inert solvents [24]. When the gas-phase reaction is carried out at 800°C, a second molecule of N<sub>2</sub> is extruded, and the resulting diradical or carbene cyclizes to fluorenes or azafluorenes in near-quantitative yield (Scheme 16). For example, the highly unstable and otherwise difficultly accessible 3-azafluorene can be prepared in this way. The nitrile imines can be produced also by gas-phase pyrolysis of 2,4-disubstituted 1,3,4-oxadiazolin-5-ones (Scheme 17; R = alkyl or aryl) [25].



Scheme 17

### Acetylenes, isocyanamines, ketenimines, etc from isoxazolones

Another series of reactive intermediates, the methylenecarbenes, can be generated by flash pyrolysis of



X - Y	Products
Ar - CH	Ar - C≡C - H
z - Ar - NH - N	z - Ar - NH - NC → z - Ar - NH - CN + z
Ar - N(Me) - N	Ar - N(Me)NC → Ar - N(Me) - CN
R - N	[R - NC]
Ar - NH - CH	Ar - N = C = CH <sub>2</sub>
Ar - O - N	[Ar - O - N = C]

Scheme 18

isoxazolone derivatives (Scheme 18). Thus, 3-methyl-4-arylmethylideneisoxazol-5-ones (X-Y = ArCH) decompose into acetonitrile, carbon dioxide, and arylmethylidencarbenes, the latter rearranging to arylacetylenes [26]. Heteroaromatic acetylenes, e.g. of the pyrrole, furan, thiophene, and pyridine series can be prepared similarly. The corresponding 4-arylhydrazones (X-Y = ArNH-N) give rise to intermediate isocyanamines which rearrange to either cyanamines or indazoles [27]. The imines (X-Y = R-N) may be expected to yield isonitriles [28]. The phenylaminomethyleneisoxazolone (X-Y = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH-CH) gave N-phenylketenimine [29]. Hopefully, it will also be possible to generate the fulminates, or O-esters of fulminic acid (R-O-NC) by pyrolysis of O-alkyl- or O-aryloximinoisoxazolones. While mercury and silver fulminates have been known since alchemical times [30], no organic fulminate has yet been prepared.

### Outlook

Flash pyrolysis can be used for the synthesis of many other interesting compounds or intermediates [1]. The procedure can be upscaled without difficulty and should find interest in the chemical industry, not least because

reactive molecules can be obtained in high yields without any use of solvents. Although the reaction mechanisms may be of almost forbidding complexity (e.g. Scheme 11) good products are nevertheless obtained, and there is no reason to doubt that new and strange reactions will continue to be discovered.

#### Acknowledgements

Portions of this work were supported by the Schweizerische Nationalfonds (Bern) and by the Van'tHoff Fund, administered by the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen (Amsterdam).

#### References

- 1 E. Hedaya: *Accts Chem. Res.* 2 (1969) 367;  
P. de Mayo: *Endeavour* (1973) 135;  
H. J. Hageman and U. E. Wiersum: *Chem. in Brit.* 9 (1973) 206.
- 2 C. Wenstrup and W. D. Crow: *Tetrahedron* 26 (1970) 3956; 27 (1971) 880.
- 3 C. Thétaz and C. Wenstrup: *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1258.
- 4 C. Wenstrup: *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1613.
- 5 C. Wenstrup and P. Müller: *Tetrahedron Letters* (1973) 2915.
- 6a P. Schissel, M. E. Kent, D. J. McAdoo and E. Hedaya: *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2147;  
b E. Hedaya and M. E. Kent: *ibid.* 92 (1970) 2149;  
c C. Wenstrup and K. Wilczek: *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1459;  
d R. J. Spangler and J. H. Kim: *Tetrahedron Letters* (1972) 1249;  
e W. D. Crow and M. N. Paddon-Row: *ibid.* (1972) 3207;  
f R. G. Bergman: *Accts Chem. Res.* 6 (1973) 25;  
g U. E. Wiersum and T. Niewenhuis: *Tetrahedron Letters* (1973) 2581;  
h C. Wenstrup: *Tetrahedron* 30 (1974) 1301.
- 7 C. Wenstrup, E. Wenstrup-Byrne and P. Müller: *Chem. Commun.* (1977) 210.
- 8 E. Vogel, W. Grimme and S. Korte: *Tetrahedron Letters* (1965) 3625.
- 9 R. C. Joines, A. B. Turner and W. M. Jones: *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7754;  
W. D. Crow and C. Wenstrup: *Chem. Commun.* (1969) 1387.
- 10 W. D. Crow and M. N. Paddon-Row: *Austral. J. Chem.* 26 (1973) 1705.
- 11 W. J. Baron, M. Jones, Jr. and P. P. Gaspar: *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4739.
- 12 U. E. Wiersum and C. Wenstrup: unpublished experiments.
- 13 H. Dürr and V. Fuchs: *Tetrahedron Letters* (1976) 4049.
- 14 R. L. Tyner, W. M. Jones, Y. Öhrn and J. R. Sabin: *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3765.
- 15 R. W. Hoffmann, R. Schüttler and I. Loof: *Chem. Ber.* (to be published).
- 16 R. W. Hoffmann and I. Loof: unpublished results.
- 17 R. W. Hoffmann, I. Loof and C. Wenstrup: unpublished results.
- 18 C. Wenstrup, E. Wenstrup-Byrne and P. Müller: unpublished results.
- 19 U. H. Brinker, U. Burger, P. Müller, E. Wenstrup-Byrne and C. Wenstrup: unpublished results.
- 20 C. Mayor and C. Wenstrup: *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7467.
- 21 C. Wenstrup: *Top. Curr. Chem.* 62 (1976) 173.
- 22 R. Huisgen: *Angew. Chem.* 75 (1963) 604.
- 23 C. Wenstrup: unpublished results.
- 24 C. Wenstrup and W. Reichen: unpublished results.
- 25 W. Reichen: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1636.
- 26 C. Wenstrup and W. Reichen: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2615.
- 27 W. Reichen and C. Wenstrup: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2618.
- 28 For a similar reaction, see G. Höfle and B. Lange: *Angew. Chem.* 88 (1976) 89.
- 29 A. Damerius and C. Wenstrup: unpublished results.
- 30 Cf. C. Grundmann and P. Grünager: *The Nitrile Oxides*, Springer-Verlag (Berlin/Heidelberg/New York) 1971, p. 3; *Ullmanns Encycyklopädie der technischen Chemie*, Urban and Schwarzenberg (München/Berlin) 1965, 3rd edition, p. 95.

## 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.

### Trace Analysis of Metal Ions Using a Coulometric Thin Layer Flow Cell Technique\*

H. F. Siegenthaler\*\* and E. Schmidt

Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität, Bern (Switzerland)

#### Abstract

An electroanalytical method is presented based on sample injection into a flowing electrolyte phase followed by exhaustive collection and subsequent quantitative determination of the sample in a flow-through thin layer cell within a time scale of  $\approx 10$  min. The method is suitable for trace analysis of reversibly reducible metallic species at the picomole level and has been tested experimentally by investigating the analysis of  $Tl^+$ - and  $Pb^{2+}$ -sample solutions. By optimizing the cell parameters a further lowering of the present detection limit ( $\approx$  nanomoles/l) should be possible.

Voltammetric techniques have gained increasing importance for the trace analysis of metallic and organic compounds in aqueous systems to the picomole level. Recent investigations are based mainly on anodic stripping voltammetry of deposits precollected at thin metal film electrodes (e.g. mercury films) under defined conditions of convection such as rotating electrodes [1,2] or flow cells [3]. In all these cases only a fraction of the electroactive compound present in the sample solution is converted in the electrode process, and therefore, the quantitative evaluation of the stripping current transient is based on a calibration procedure using standards of known concentration, preferably

\* Received May 11, 1977

\*\* Dr. H. Siegenthaler, Institut für anorganische Chemie, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

of the same order of magnitude.

In this communication an experimental method is presented based on a previously described coulometric thin layer flow cell [4] combined with the possibility for sample injection. The method allows the absolute determination of reversibly reducible metal ions such as  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in the picomole range without a calibration process. Its basic features and working principle are as follows:

The *electroanalytical assembly* (Fig. 1a) consists of a coulometric flowthrough thin layer cell [4] equipped additionally with a sample injection valve SI located between the flow propulsion system FP and the thin layer TL. The thin layer contains two potential controlled electrodes,

- a collector electrode C (metal U, variable potential  $E_C$ ) mounted in the upstream part ( $R_0 \leq r \leq R_1$ ) of the thin layer and
- a detector electrode D (metal U, constant potential  $E_D \rightarrow -\infty$ ) downstream from the collector electrode ( $R_1 < R_0' \leq r \leq R_1'$ ).

The assembly is supposed to ascertain the coulometric function of both electrodes (i.e. the exhaustive scavenging of the reducible species) under cathodic limiting current conditions [4] by proper choice of the solution flow rate  $J = dV/dt$  and of the electrode and thin layer dimensions.

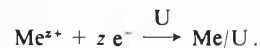
The *operating principle* of the cell is shown in Fig. 1.

In the *sampling sequence*  $0 \leq t \leq t_s$  (Figs. 1a-c) degassed and prepurified supporting electrolyte is flowing at constant volume flow rate  $J$  along the collector ( $E_C = E_s \rightarrow -\infty$ ) and detector electrodes. At  $t = 0$  (Fig. 1a) a known small volume  $V_s$  of the sample solution S, containing the reducible metal species  $\text{Me}^{z+}$  in unknown concentration  $C_{\text{Me}}$ , is delivered into the

flow stream by means of the sample injection valve. The sample volume is carried into the thin layer (Fig. 1b) by the flowing electrolyte phase, and the total amount

$$N_{\text{Me}} = C_{\text{Me}} \cdot V_s$$

of metallic species is collected quantitatively at the collector electrode under limiting current conditions by the electrode process



At  $t = t_s = J(V + V_s)$  (sampling time, depending on the volume flow rate  $J$ , the sample volume  $V_s$  and the total electrolyte volume  $V$  between sample injection valve and downstream edge of the collector electrode) the collection process is completed (Fig. 1c), and the currents  $i_C$  and  $i_D$  at the collector and detector electrode correspond to a steady state residual value  $i_{ss} \rightarrow 0$ . Soluble reduction products of additional electroactive systems present in the sample solution (e.g. oxygen) will be rinsed through the thin layer during the sampling process without affecting the quantitative determination.

In the subsequent *stripping sequence*  $t_s < t_o \leq t \leq t_e$  (Figs. 1d,e) the metal deposited at the collector is stripped by scanning the collector potential anodically:

$$E_C = E_C(t) = E_s + v \cdot t \quad (v > 0)$$

The stripping process can be carried out in two different ways:

- In the *flow stripping method* (Fig. 1d) the solution flow through the thin layer is maintained. The metal stripped from the collector electrode is deposited quantitatively under limiting current conditions at the detector electrode, causing the detector current

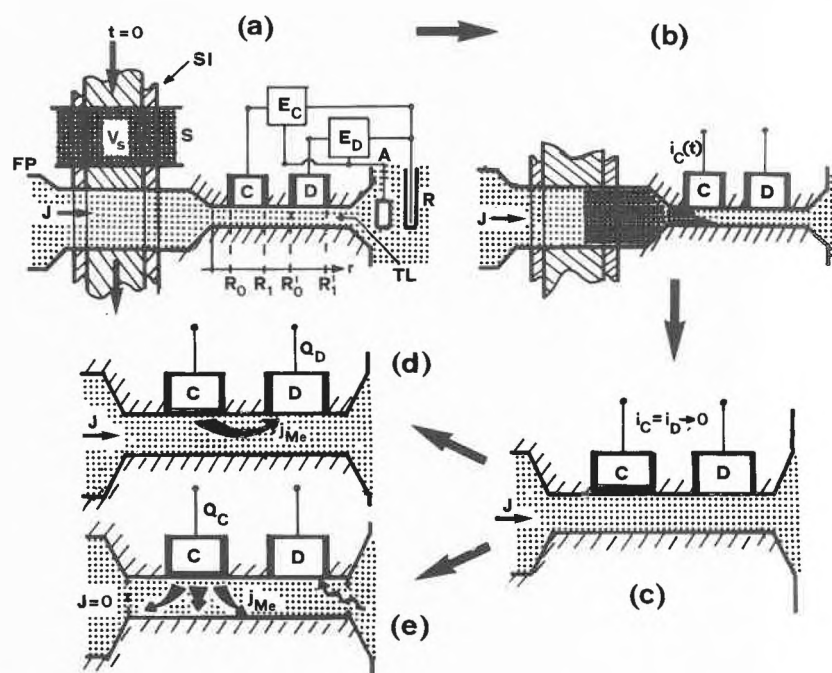


Fig. 1: Operating principle of electroanalytical flow cell: S = sample solution; FP = flow propulsion system; SI = sample injection valve; TL = thin layer; C = collector electrode; D = detector electrode; A, R = auxiliary and reference electrodes. Fig. 1a: Sampling sequence,  $t = 0$ . Fig. 1b: Sampling sequence,  $0 \leq t \leq t_s$ . Fig. 1c: End of sampling sequence,  $t = t_s$ . Fig. 1d: Flow stripping sequence,  $t_o \leq t \leq t_e$ . Fig. 1e: Stationary stripping sequence,  $t_o \leq t \leq t_e$ .

to deviate from its steady state value in a cathodic transient  $i_D(t)$  with the finite integral

$$Q_D = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{t_0}^t i_D(t) \cdot dt = -N_{Me} \cdot z \cdot F$$

and allowing the direct coulometric determination of  $N_{Me}$  and  $C_{Me}$ :

$$C_{Me} = N_{Me}/V_s = -\frac{Q_D}{zFV_s}$$

- In the *stationary stripping technique* the solution flow is stopped and the metal stripped anodically into the quiescent electrolyte phase within the thin layer, giving rise to an anodic collector current transient with the finite integral

$$Q_C = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{t_0}^t i_C(t) \cdot dt = N_{Me} \cdot z \cdot F$$

and enabling a similar absolute coulometric evaluation of  $C_{Me}$ . In this method the detector electrode acts merely as a scavenger for possible electroactive contaminants entering the thin layer from its diffusionally unscreened downstream end.

While a full assessment of the specific advantages of the two different stripping techniques is not yet possible, it is to be expected that the flow technique has to be chosen in cases of potential controlled adsorption of anions during the anodic stripping process [4], whereas the stationary method is less sensitive to soluble contaminants causing interfering faradaic electrode processes.

Besides offering the possibility for absolute analysis without the need of calibration, the above method can be used without degassing the sample solution injected into the flow stream. Its performance has been examined for the analysis of  $Tl^+$  and  $Pb^{2+}$ .

In the *experimental test* a flow-through thin layer cell described previously [4] was equipped with a Rheodyne sample injection valve (type 50–20). The collector and detector electrodes were made from amalgamated Ag,

and the experiments were carried out at a volume flow rate  $J = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s}$ .  $\text{NaClO}_4$  (0.05–0.01 M, suprapur) +  $\text{HClO}_4$  (0.01 M suprapur) was used as supporting electrolyte. The supporting electrolyte for the flow system was degassed and prepurified electrochemically (by passing a sufficient volume through the thin layer in the reverse direction).  $\text{Pb}^{2+}$ - and  $\text{Tl}^+$ -sample solutions were prepared with the same (but not prepurified and not degassed) supporting electrolyte from  $10^{-2}$  M stock solutions. Each determination was followed by a blank test by injecting the same volume of unpurified and undegassed supporting electrolyte. The results presented below have been corrected for the blank value.

The results obtained by investigating  $\text{Pb}^{2+}$ - and  $\text{Tl}^+$ -samples of known concentration, using both the stationary and flow stripping technique, are presented in Table 1, and a selection of typical experimental curves is shown in Fig. 2. The data show good agreement between calculated and measured values to minimum concentrations  $C_{Me} \approx 5 \cdot 10^{-9}$  M, and the results obtained for the  $\text{Tl}^+$ - $\text{Pb}^{2+}$ -mixture (curve A in Fig. 2) indicate that the method is also suitable for the quantitative investigation of samples containing various

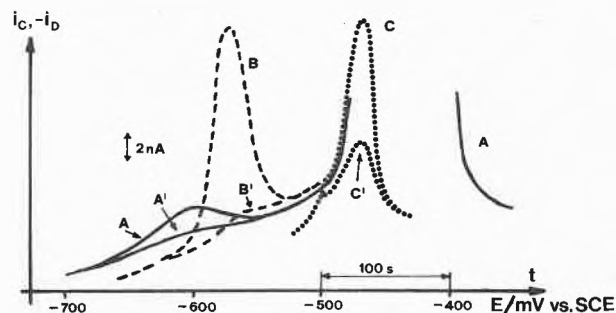


Fig. 2: Anodic stripping voltammograms of  $\text{Tl}^+$  and  $\text{Pb}^{2+}$ :  $J = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s}$ ;  $\nu = 1 \text{ mV/s}$ . Supporting electrolyte:  $\text{NaClO}_4$  (0.01 M) +  $\text{HClO}_4$  (0.01 M); stationary (—) and flow (---) stripping curves. Curve A:  $5 \cdot 10^{-9}$  M  $\text{Tl}^+$  in mixture with  $\approx 1000$  fold excess of  $\text{Pb}^{2+}$  ( $V_s = 132.4 \mu\text{l}$ ). Curve B:  $10^{-7}$  M  $\text{Tl}^+$  ( $V_s = 33.1 \mu\text{l}$ ). Curve C:  $10^{-8}$  M  $\text{Pb}^{2+}$  ( $V_s = 33.1 \mu\text{l}$ ). Curves A', B', C': Blank curves.

Table 1: Quantitative analysis of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Tl}^+$  in  $\text{NaClO}_4$  (0.05–0.01 M) +  $\text{HClO}_4$  (0.01 M)

System $\text{Me}^{z+}$	$C_{Me}$	$V_s [\mu\text{l}]$	$C_{\text{NaClO}_4}$	$N_{Me}$ [moles] calculated	$N_{Me}$ [moles] measured	stripping method
$\text{Pb}^{2+}$	$10^{-6}$ M	33.1	0.05 M	$3.31 \cdot 10^{-11}$	$3.16 \cdot 10^{-11}$	flow
	$10^{-6}$ M	33.1	0.01 M		$3.30 \cdot 10^{-11}$	flow
	$10^{-7}$ M	33.1	0.05 M	$3.31 \cdot 10^{-12}$	$3.17 \cdot 10^{-12}$	flow
	(20 ppb)	33.1	0.01 M		$2.89 \cdot 10^{-12}$	flow
	$10^{-8}$ M	132.4	0.01 M	$1.32 \cdot 10^{-12}$	$1.23 \cdot 10^{-12}$	flow
	(2 ppb)	132.4	0.01 M		$1.21 \cdot 10^{-12}$	stat.
	$5 \cdot 10^{-9}$ M (1 ppb)	132.4	0.01 M	$0.66 \cdot 10^{-12}$	$0.50 \cdot 10^{-12}$	flow
$\text{Tl}^+$	$10^{-7}$ M	33.1	0.01 M	$3.31 \cdot 10^{-12}$	$3.32 \cdot 10^{-12}$	flow
$\text{Tl}^+/\text{Pb}^{2+}$ mixture $C_{\text{Pb}} \approx 1000 \cdot C_{\text{Tl}}$	$5 \cdot 10^{-9}$ M ( $\text{Tl}^+$ )	132.4	0.01 M	$0.66 \cdot 10^{-12}$	$0.70 \cdot 10^{-12}$	stat.

different metallic species. In this case, the performance of the technique for separate quantitative investigation of the different species will depend greatly on their formal potentials, the electrode kinetics of the stripping processes and the substrate material of the collector electrode and may be influenced additionally by the flow rate (in the flow stripping technique).

The above data allow the conclusion that the presented technique is a valuable tool for trace analytical purposes. The concentration limit can be lowered by increasing the sample volume  $V_s$  accordingly. If the total sampling and stripping time  $t_e$  is to remain constant, it involves a corresponding increase of the volume flow rate  $J$  without loss of the coulometric cell function. An estimation, based on the analysis of convective diffusion in the thin layer [5], reveals that on choosing optimum thin layer and electrode dimensions the flow rate can be increased by a factor up to 50, resulting in a 50 fold increase of sensitivity at the unaltered sampling time range  $t_s \approx 10$  min. used in the above experiments. In cases where large sample volumes ( $\approx 50$  ml)

and long sampling times (several hrs.) are acceptable, it should be possible to lower the detection limits by another two orders of magnitude. Work in progress\* will show how these estimations can be realized in practice, and how this experimental method can be extended to additional applications, such as separation techniques or the determination of non-metallic trace compounds.

The authors wish to acknowledge the financial support of this work by the Swiss National Foundation for Scientific Research, and they are grateful to Messrs. A. Beutler and A. Stebler for their contribution in the experimental work.

#### References

- 1 H. W. Nürnberg, P. Valenta, L. Mart, B. Rasper and L. Sipos: Z. Analyt. Chem. 282 (1976) 357.
- 2 B. Müller and S. Bruckenstein: Anal. Chem. 46 (1974) 2026.
- 3 G. W. Schieffer and W. J. Blaedel: Anal. Chem. 49 (1977) 49 and references cited therein.
- 4 H. Siegenthaler and E. Schmidt: J. Electroanal. Chem., in press.
- 5 R. Dworak and H. Wendt: Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 80 (1976) 77.

\* In cooperation with Metrohm AG, Herisau, Switzerland.

## Vortragsreferate

### Berner Chemische Gesellschaft

2. Februar 1977

Hans-Friedrich Eicke (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel)

#### Micelles: formation, stability, and background for possible applications

A particular pattern of the well known association phenomenon exhibited by a large group of organic molecules in aqueous and nonaqueous solvents is the spontaneous, reversible, rather monodisperse [1], and relatively ordered aggregation above a certain critical concentration (CMC) by a number of amphiphilic molecules, called surfactants (Fig. 1). The building principle of these so-called "micelles" in polar and apolar media is similar; the structure, however, is inverted in these two cases resulting in

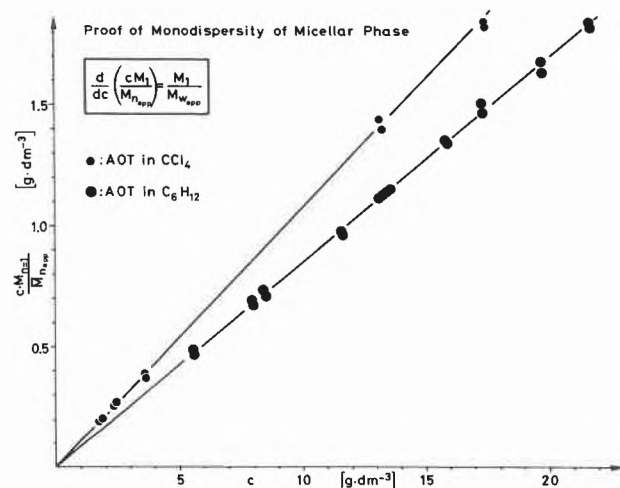


Fig. 1: Monodispersity of the micellar pseudo-phase in apolar media (see [1]).

hydrophilic or lipophilic micelles, respectively. Spherically and ellipsoidally shaped aggregates have been described, also rod-like micelles—which show at higher concentrations typical features of lyotropic liquid crystalline mesophases. Due to the fluctuation of the monomers within the aggregate [2] the micelle can be considered to adopt (with a certain lifetime) a particular geometric structure (see Fig. 2).

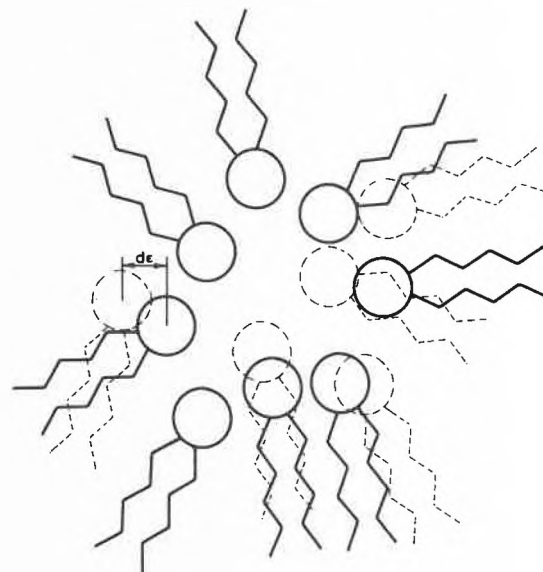


Fig. 2: Fluctuation model of a lipophilic micelle ( $d\epsilon$  = increment of dielectric constant assuming that  $\epsilon$  is decreasing radially outwards)

The formation of the micelles is generally described by two models both of which are based in the last analysis upon the assumption of a thermodynamical equilibrium between monomers and micelles. a) The multiple equilibrium model considers the—

in principle to be expected—intermediate reaction steps characterized by an association constant  $\prod_{i=1}^{n-1} K_i$ , i. e., a product of  $(n-1)$

equilibrium constants. The above suggested definition of a micelle infers, however, another model, namely b) the so-called pseudo-phase model which considers only the overall equilibrium: monomers  $\rightleftharpoons$  micelles. The advantage of this treatment (if it is justified experimentally) is the remarkable reduction of arbitrary parameters.

The stability of these micelles has to be described by enthalpic and entropic contributions to the free enthalpy of micellization. The significance of these contributions in aqueous and non-polar solvents, however, is different. Moreover, in aqueous surfactant solutions the increase of the entropy of the solvent due to the decreasing hydrophobic effect is decisive with respect to the stability of the hydrophilic micelles. Contrary to this system the lipophilic micelles are stabilized primarily according to the intrinsic properties of the respective surfactants. In addition to the enthalpic contributions composed of dispersion and electrostatic interactions [3], an entropic term has to be considered [4] applying, for example, *Hildebrands* model to the process: monomers  $\rightarrow$  micelle. Besides the enthalpic and entropic parts a small energy contribution due to the above mentioned fluctuation has to be added to obtain the total  $\Delta G(n)_{\text{micelle}}$  as a function of the aggregating monomers. In view of the approximate character of the stability considerations, which appear reasonable with respect to the necessarily limited knowledge of this "nonstatic" aggregational structure, only the most typical and generalizable features of micelles can be derived from an analysis of  $\Delta G(n)$ : For example, the slight variation of micelle size with the apolar solvents, the "nucleation" step in the micellization process, and the degree of dissociation of lipophilic micelles. Furthermore, a possible conformational transformation could be derived from the expected change of the dielectric increment during the micellization process [5] and the still existing dielectric increment of symmetrically shaped micelles were proved to be due to the fluctuation of monomers in the micelle [2].

The question as to possible applications of micelles leads directly to a general property of all surfactants connected with the very existence of micelles in aqueous and non polar media, namely to the so-called "solubilization" which describes the uptake of a third component, generally only sparingly soluble in the dispersion medium, by the micelle. The general importance of the solubilization phenomenon is evident from the fact that the micellization itself could be considered to be a mutual solubilization phenomenon of the surfactant molecules. From this point of view it appears obvious that micellization and solubilization are competitive processes [6]. Thus, it is to be expected that the solubilized component influences the solubilizing micelle indicated by the shift of the apparent critical micelle concentration. Since now, this "cmc" depends on the concentration of the solubilized component [7, 8] (if different amounts can be solubilized as is the case with water or aqueous electrolyte solutions in AOT(sodium-di-2-ethylhexylsulfosuccinate)isooctane systems). In some instances one may speak of a so-called "induced" micelle formation with a correspondingly large shift of the cmc if, for example, protons are solubilized by lipophilic micelles (i.e. one  $H^+$  per micelle) in the presence of proton donors (e.g. metal diisopropylsalicylate). From these experiments it is learned that the size of the micelles is approximately the same with and without a solubilized proton as can be derived from a comparison of the slopes of the quasi-sudden increase of the specific conductivity [7] with and without a proton donor (Fig. 3).

The solubilization of increasing amounts of a third component results in the formation of a "microemulsion" [9], i. e. of homogeneous, transparent systems with low viscosity which are able to take up large amounts of polar or apolar material within the region of the existence of these micellar aggregates [10]. Lipophilic micelles of the AOT-type may solubilize up to 70 Mol  $H_2O$ /Mol AOT in isooctane. An interesting example of the

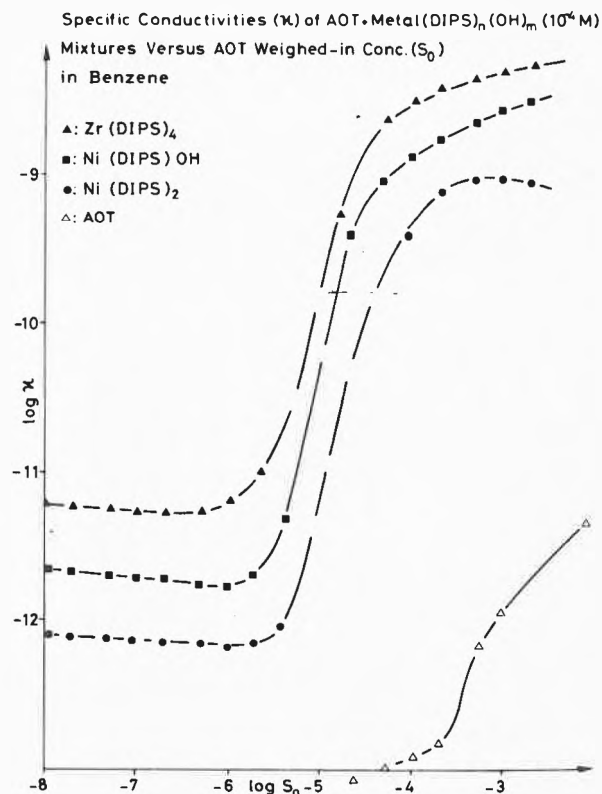


Fig. 3: "Induced" micellization by solubilization of protons within lipophilic micelles.

"inversion" of such a microemulsion, i. e. the transition from a Water/Oil- to an Oil/Water-microemulsion, is described by *Saito* and *Shinoda* [11]. The inversion is observed at the PIT (Phase-Inversion-Temperature) if the volume fraction of the binary liquid components of constant surfactant concentration is plotted against the temperature of the system and coincides approximately with the cloud-point. This indicates that the solubility of the nonionic surfactant decreases with increasing temperature due to the breaking of H-bonds between the surfactant and the water of hydration. The increased solubility of the surfactant in the oilphase keeps it from being separated out. These authors investigated the ternary system: 47.5 wt-% water, 47.5 wt-% cyclohexane and 5 wt-% poly(oxyethylene)<sub>8</sub>nonylphenylether. A matter of discussion is still the structure of the so-called "surfactant phase" where the inversion occurs.

Generally, however, it is preferable to investigate limiting cases of ternary, i. e. pseudo-binary, systems by choosing the volume fraction of the water or oil component close to one or zero at constant surfactant concentration. This permits one to obtain a more detailed insight in the molecular processes involved in building up a microemulsion: Under this aspect a number of experiments were carried out as, for example, dielectric measurements with AOT-micelles in benzene containing water [12] or dynamic properties of microemulsions, i. e. the exchange of water or aqueous electrolyte between micelles [13]. The results indicated that these microemulsions are essentially monodisperse and thermodynamically stable. The latter was proved by adding of water or subtracting it from a micellar solution which was followed by a corresponding change in the micellar size. The water exchange experiments utilizing the quenching of the fluorescence of the Terbium-HPA(hydroxyphenylacetic acid) energy transfer complex by water (see [13]) is shown in Fig. 4.

Measurements of the mean apparent molecular weight ( $\bar{M}$ ) of the solubilizing aggregates as a function of the weighed-in concentration of water indicated a "super"-aggregation of the micelles at constant surfactant concentration [14]: Due to the ex-

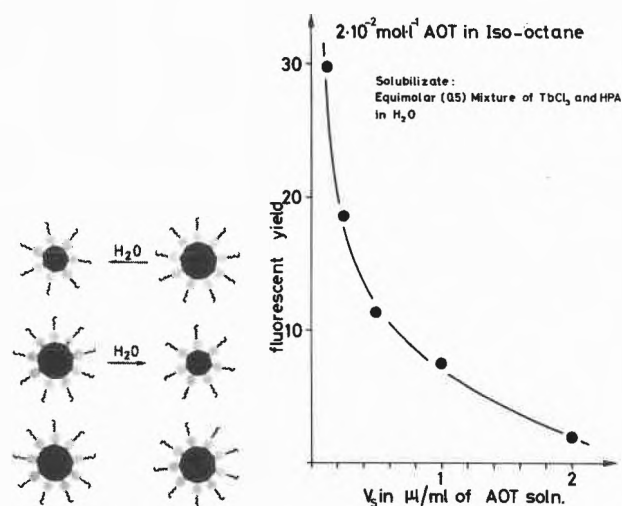


Fig. 4: Change of fluorescent yield (arbitrary scale) per  $Tb^{3+}$  at 545 nm as produced by decreasing the volume  $V_s$  of solubilize in each micelle.

pected minimalization of the free interfacial enthalpy the packing density of the surfactant molecules in the water/hydrocarbon interface should be as high as possible and stay constant during the association process. This, evidently, is not the case with increasing amount of added water as is shown in Fig. 5 where the apparent interface covered by one surfactant monomer ( $f_{AOT}$ ) is plotted versus the weighed-in water concentration.  $f_{AOT}$  is increasing and finally becomes, approximately, constant at the extreme value of  $f_{AOT}$  sufficient to form a coalescent stable film [15]. The reason for this behaviour is most probably to be found in the entropic character of the dispersive tendency of the surfactants. Both these contributions will be responsible for the minimization of the free enthalpy of the system.

The interpretation of the growing micellar aggregates by means of micellar association processes agree very satisfactorily with a molecular model based upon dipole - image dipole interactions between the surfactant molecules and a spherical assumed aqueous pseudo-phase [14]. Summarized by the author

#### Literature

- 1 F. Yun-Fat Lo, B.M. Escott, E.J. Fendler, E.T. Adams, Jr., R.D. Lavesen and P.W. Smith: *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2609.
- 2 H.F. Eicke: "Micelles in Apolar Media" in "Micellization, Solubilization and Microemulsion", Plenum Press, New York, N.Y. 1976.
- 3 H.F. Eicke and H. Christen: *J. Colloid Interf. Sci.* 46 (1974) 417.

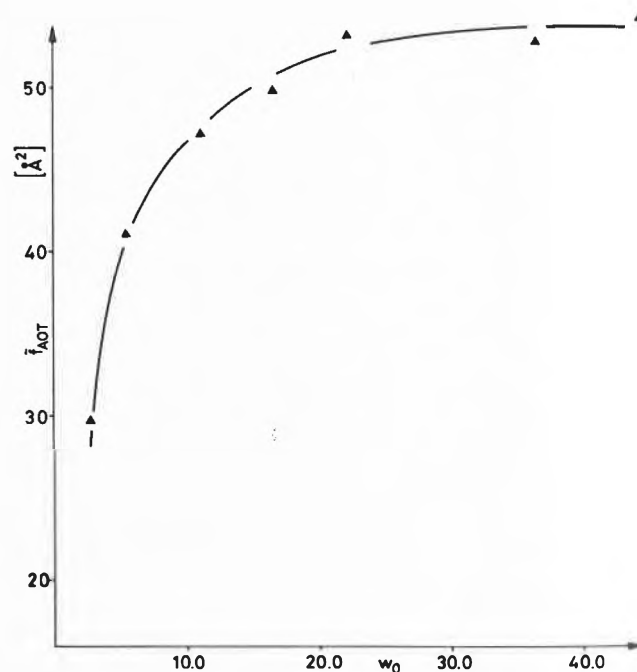


Fig. 5: Average surface fraction ( $\bar{f}_{AOT}$ ) of the water/hydrocarbon interface covered by one surfactant molecule (AOT) versus the weighed-in amount of water  $w_0 = [H_2O]/[AOT]$ .

- 4 H.F. Eicke and H. Christen: *J. Colloid Interf. Sci.* 48 (1974) 281.
- 5 H.F. Eicke, R. Hopmann and H. Christen: *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 79 (1975) 667.
- 6 W.C. Preston: *J. Phys. Colloid Chem.* 52 (1948) 84.
- 7 H.F. Eicke and V. Arnold: *J. Colloid Interf. Sci.* 46 (1974) 101.
- 8 H.F. Eicke: *J. Colloid Interf. Sci.* 52 (1975) 65.
- 9 J.F.L. Bowcott and J.M. Schulman: *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 59 (1959) 283.
- 10 K. Shinoda and S. Friberg: *Adv. Colloid Interf. Sci.* 4 (1975) 281.
- 11 H. Saito and K. Shinoda: *J. Colloid Interf. Sci.* 32 (1970) 741.
- 12 H.F. Eicke and J.C.W. Shepherd: *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1951.
- 13 H.F. Eicke, J.C.W. Shepherd and A. Steinemann: *J. Colloid Interface Sci.* 56 (1976) 168.
- 14 H.F. Eicke and J. Rehak: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2883.
- 15 H. Sonntag and K. Strenge: "Coagulation and Stability of Dispersed Systems", Deutscher Verlag d. Wiss., Berlin 1970.

## Praxis, Technik

# Prof. Dr. August Guyer zum 80. Geburtstag



*Am 29. Juli 1977 feiert Professor August Guyer seinen 80. Geburtstag. Wir freuen uns über dieses Jubiläum. Es sei mir gestattet, ihm im Namen seiner Kollegen, ehemaligen Mitarbeiter und Doktoranden zu diesem Anlass herzlichst zu gratulieren. Die im folgenden abgedruckten 13 Aufsätze sind dem Jubilar gewidmet. Sie wurden vorgetragen anlässlich eines Festkolloquiums, das am 1. Juli 1977 im Chemiegebäude der ETH Zürich stattgefunden hat.*

*Die vielseitigen Interessen und Fähigkeiten von Professor Guyer kamen schon durch den ersten Teil seiner Laufbahn zum Ausdruck. 1921 erhielt er das Diplom als Ingenieur-Chemiker der ETH und doktorierte anschliessend im agrilkulturchemischen Institut bei Professor Winterstein über das Taxin, ein in der Eibe vorkommendes Alkaloid. Im Berufsleben wirkte er zunächst kurze Zeit auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie. Dann trat er in die chemische Grossindustrie ein. Von 1924 bis 1927 war er beim Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig (CSSR) tätig; 1927–1931 war er zuerst Projektleiter bei der Entstehung und Inbetriebnahme des grossen Stickstoffwerkes von Mährisch-Ostrau und dann dessen Direktor. 1931 erfolgte der Ruf*

*an die ETH, als Nachfolger von Professor Bosshardt.*

*Seine reiche Industrieerfahrung kam ihm dann auch bei seiner Tätigkeit an der Hochschule sehr zugute. In seinen Vorlesungen verstand er es, die allgemeinen Grundlagen mit den technischen Anwendungen in anregender und klarer Weise zu verbinden. Den Studierenden, insbesondere auch seinen Doktoranden, vermittelte er ein vorzügliches Rüstzeug für ihre spätere Tätigkeit in der Industrie. Die Lehre in technischer Chemie und Chemie-Ingenieurwesen wurde während der Zeit des Wirkens von Professor Guyer an der ETH stetig ausgebaut, und 1964 erfolgte als Vorläufer des jetzigen Studienplans die Trennung zwischen den Studienrichtungen für Dipl. Ing.-Chemiker und Dipl. Chemiker im 3. und 4. Studienjahr.*

*Als Professor Guyer die Leitung des Laboratoriums für anorganisch-chemische Technologie übernahm, war die Infrastruktur, über die er verfügte, äusserst bescheiden. Der in zwei Etappen erfolgte Ausbau zu einem hervorragend ausgerüsteten Institut ist eines der grossen Verdienste von Professor Guyer. Das Hochdrucklaboratorium war wohl damals das leistungsfähigste seiner Art, und die Verfahrenshalle, deren Einrichtungen zum grössten Teil von der chemischen und der Maschinenindustrie gestiftet wurden, war durch das breite Spektrum der vorhandenen technisch-chemischen Apparaturen sehr bemerkenswert.*

*Entsprechend der Vielseitigkeit seines Leiters erstreckte sich die Forschung des Laboratoriums über ein weites Gebiet. Es seien hier die folgenden Schwerpunkte genannt: Hochdruckreaktionen; Kinetik und Mechanismus heterogener und homogener Katalysen; Flotation; Untersuchungen über Adsorption und Chemiesorption; Reaktionen in flüssigem Ammoniak. Für seine Arbeiten über die Flotation wurde Professor Guyer 1954 der Ehrendoktor der Universität Clermont-Ferrand verliehen. 1976 erhielt er für «seine hervorragenden Verdienste um die Technische Chemie, die Verfahrenstechnik und das Chemische Apparatewesen in Europa» die DECHEMA-Medaille. Aus der Laudatio der DECHEMA sei weiter zitiert: «seine Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Hochdrucktechnik, der Katalyse und der Flotation führten zu neuen wesentlichen Erkenntnissen für die Entwicklung verschiedener industrieller Verfahren». 1956 wurde er zum Ehrenmitglied der Société de Chimie Industrielle, 1968 zu demjenigen der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie gewählt.*

*Die dynamische Persönlichkeit von Professor Guyer äusserte sich indessen nicht nur in Lehre und Forschung. Seine Kontaktfreudigkeit und sein Verhandlungsgeschick kamen bei seiner Mitwirkung in zahlreichen Gremien zur Geltung. Mehrere Male stellte er sich der Abteilung für Chemie als Vorstand zur Verfügung. Er war Mitbegründer der Euro-*

päischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen und langjähriges Mitglied dessen wissenschaftlichen Beirats. 1957–1958 wirkte er als Präsident der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft.

Doch für seine Doktoranden – es waren ihrer über 300 – war er vor allem der Doktorvater. Sie schätzten seine menschlichen Eigenschaften, den Kontakt mit ihm, seine Anteilnahme an ihren Problemen. Die anregenden Abende im gastfreundlichen Haus von Frau und Herrn Guyer bleiben für alle, die daran teilnahmen, eine besonders schöne Erinnerung. Am 1. Juli versammelte sich mehr als die Hälfte der Ehemaligen im Zunfthaus zur Meisen, um mit dem Jubilar wieder einmal einen geselligen Abend zu verbringen und ihm noch viele Jahre Gesundheit zu wünschen. N. Ibl

## Neue Akzente der chemischen Technologie im Rahmen einer veränderten industriellen Umwelt

W. Dreier und R. Saemann\*, Ciba-Geigy AG, Basel

### *Rückblick*

Verfahrensentwicklung und Produktion als Teile der industriellen chemischen Technologie richten sich in ihrer Gestaltung und Akzentsetzung notwendigerweise nach den Vorstellungen des Menschen von seiner industriellen und gesellschaftlichen Umwelt sowie deren Veränderungen.

Seit Anfang der siebziger Jahre sind uns solche Veränderungen in der Weltwirtschaft und der sozialen Umgebung bewusst geworden, die wohl erst in der Folge als entscheidende Richtungsänderung zu erkennen sein werden. Die traditionell hohen wirtschaftlichen Wachstumsraten der Industrienationen sind nicht mehr selbstverständlich. Währungsstabilität scheint der Vergangenheit anzugehören. Die nicht unbegrenzte Verfügbarkeit von Rohmaterialien und Energie wird global empfunden und ihre Endlichkeit ist in das Bewusstsein aufgenommen worden. Der Mensch wird deutlicher in seinen Ansprüchen als soziales Wesen erkannt.

### *Anpassung*

In dieser neuen Situation hat auch der Unternehmer in der auf Spezialitäten ausgerichteten schweizerischen chemischen Industrie seine Haltung neu zu definieren; sie führt zu neuen, für diese Industrie spezifischen Verhaltensweisen in allen unternehmerischen Funktionen, von Forschung und Entwicklung über Beschaffung, Fabrikation und Lagerhaltung bis zu Verkauf und Administration. Gerade unsere Tradition als forschende und neugestaltende Industrie sollte es uns erlauben, neuen Anforderungen entsprechend rasch zu begegnen. Was heute vielerorts noch als ungewohnter Zwang empfunden wird, eröffnet dem rasch reagierenden Unternehmen morgen schon neue Möglichkeiten einer vielleicht sogar sinnvollereren industriellen Tätigkeit. Die zunehmende Komplexität wird sich schliesslich als Bewährungsprobe und Bereicherung unserer Gestaltungsfähigkeiten erweisen.

\* Dr. W. Dreier und Dr. R. Saemann, Ciba-Geigy AG, Postfach, CH-4002 Basel

### *Technologie heute*

Mit Blick auf die der chemischen Technologie nahestehenden Tätigkeiten, Verfahrensentwicklung und Fabrikation, bahnt sich eine gleichlaufende Akzentverschiebung an. Sie werden umweltbewusster und zielen vermehrt auf effiziente Verwendung der Ressourcen. Steigende Kosten für Rohmaterialien, Energien, Arbeitskraft und Sachmittel, im Verein mit wachsendem Konkurrenzdruck wirken sich in einem anhaltend starken Druck auf die Ertragsspannen aus; Gesetzmässigkeiten der industriellen Fertigung, die früher für die organische Grosschemie leitend waren, werden deshalb auch in zunehmendem Masse für die Spezialitäten-Chemie bestimmend.

### *Rationeller Einsatz der Rohstoffe*

Auf der Stufe Verfahrensentwicklung zwingen uns die wachsenden Materialkosten zu maximaler Ausnutzung der Rohstoffe. Meist ist der Chemismus der Prozesse bereits entwickelt, aber Ausbeuteverbesserungen oder die vollständige Nutzung von Hilfsstoffen müssen über eine optimale Reaktionsführung angestrebt werden. Ein tieferes Verständnis für die physikalischen Zusammenhänge und Abläufe muss die gründliche chemische Ausarbeitung der Prozesse ergänzen.

### *Auswertung der Anlagen*

Die effiziente Verwendung der grossen, in den Anlagen investierten Kapitalien erfordert einerseits hohe Raum-Zeit-Ausbeuten und damit vermehrtes Verstehen der Reaktionskinetik, andererseits kostengünstigste Durchführung von Phasentrennung und Aufarbeitung und damit vermehrte Anwendung der für die Petrochemie geschaffenen verfahrenstechnischen Einheitsoperationen.

Die chemische Anlage wird der gewünschten Reaktion spezifischer angepasst: In der Fabrikation weicht die traditionelle Mehrzweckanlage immer häufiger der Einzweckanlage. Der Automatisierbarkeit der Prozessführung wird zunehmende Aufmerksamkeit geschenkt. In der Gestaltung betrieblicher Abläufe, wie Lagerung,

Förderung und Verpackung, wird vermehrt nach dem Instrumentarium des «industrial engineering» ge-griffen.

Die Abhängigkeit in der Rohmaterialversorgung zwingt öfter als bisher Rückwärtsintegrationen in Zwischenprodukte und Basischemikalien in Betracht zu ziehen. Zudem werden ökologische und Sicherheitsbetrachtungen frühzeitig in die Ausarbeitung eines Prozesses miteinbezogen und im Betrieb zur dominierenden Verpflichtung.

#### *Der qualifizierte Mitarbeiter*

Ein Gelingen der beschriebenen notwendigen Anpassung an die veränderten Gegebenheiten steht und fällt mit der Qualifikation und Leistung des einzelnen Mitarbeiters. Eine bewegliche Unternehmensführung adap-

tiert sich deshalb nicht nur an geänderte technologische und wirtschaftliche Anforderungen, sondern versucht, auch sich ändernden menschlichen Aspekten unserer Tätigkeiten gerecht zu werden; sie entwickelt für die besprochenen Bereiche von Verfahrensentwicklung und Produktion den Zwecken angepasste neue Formen der Führung, Zusammenarbeit und Organisation, die beispielsweise das notwendige gute Zusammenspiel der Spezialisten erst ermöglichen. Wenn wir davon ausgehen, dass ein wesentlicher Teil der Wissens- und Verhaltensgrundlage im Studium erworben wird, so sollte deshalb die Ausbildung an der Hochschule neben dem soliden naturwissenschaftlichen Verständnis auch nach Möglichkeit die Fähigkeit zu uneigennützigem technischer Zusammenarbeit mit anderen fördern.

## Neue Dimensionen in der Tonerdeindustrie

W. E. Koepfel \*, Alusuisse, Zürich

Die Dimensionen in der Tonerdeindustrie sind heute – um nicht in Superlativen zu sprechen – sehr gross geworden. Die erste Tonerdefabrik der heutigen *Alusuisse* wurde 1908 in Marseille gebaut und auf 5000 Tonnen ausgelegt. Noch vor 30 Jahren wurde eine Tonerdefabrik von 100000–200000 Jahrestonnen zu den Grossen gezählt. Heute sind 500000 bis 1 Million Jahrestonnen die Regel.

Vor 15 Jahren sprach man noch von einer Investitionsgrösse von rund 250 US\$ pro Jahrestonne. Heute sind wir eher bei 500–600 \$ pro Jahrestonne angelangt, d. h. eine Fabrik mit 1 Million Jahrestonnen Kapazität kostet rund 600 Millionen \$.

Steigende Investitionskosten zwingen zum Einsatz von immer grösseren Einheiten, und die steigenden Kosten für Rohmaterialien und Energieträger verlangen eine immer höhere Produktivität. Das Gove-Projekt der Alusuisse ist ein typisches Beispiel der Entwicklung in dieser Richtung.

Die Chemie ist an und für sich sehr einfach, bis man ins Detail geht. Dann hilft nur eine solide Grundausbildung, Verständnis für Thermodynamik, der Einsatz von ausgeklügelten chemischen und physikalischen Mess- und Kontrollmethoden, längere Erfahrung und hie und da ein bisschen Alchemie.

Neue Tonerdefabriken werden heute meist in der Nähe des Rohstoffvorkommens, des Bauxits, gebaut. Da beinahe alle heute bekannten, ökonomisch interessanten Lagerstätten innerhalb eines engen Gürtels um den Äquator liegen, müssen die meisten Anlagen in abgelegenen, unerschlossenen Gebieten gebaut werden. Das bedeutet nicht nur die Errichtung einer Fabrik,

sondern gleichzeitig auch die Schaffung der zugehörigen Infrastruktur. Die Tonerdefabrik Gove der Alusuisse liegt auf einer Halbinsel am Nordrand des australischen Kontinents in einem Eingeborenenreservat von rund 85000 km<sup>2</sup> innerhalb des Northern Territory's.

*Nabalco* ist die Betriebsgesellschaft, die im Auftrage der Alusuisse und der australischen Partner den Bau der Anlagen geleitet hat und heute für den Betrieb verantwortlich ist.

Die gesamten Anlagekosten betragen rund 300 Millionen A\$, was zum damaligen Wechselkurs etwa 1,5 Milliarden SFr. bedeutete. Davon entfielen allein auf die Tonerdefabrik 60%, weitere 10% auf die Hafenanlagen, 17% auf die Stadt, und der restliche Betrag wurde für Mine, Transportsystem und Wasserversorgung aufgewendet.

Die logistischen Schwierigkeiten, die es beim Bau zu überwinden gab, waren enorm. Rund 700 000 Tonnen Konstruktionsmaterial mussten termingerecht auf dem Seeweg nach Gove gebracht werden. Über 85% des Baumaterials und der Ausrüstung stammten aus Australien und australischen Werkstätten.

An Ort und Stelle wurden rund 21000 t Stahlblech verarbeitet und über 180000 m Rohrleitungen von 10–100 cm Durchmesser verlegt.

Heute werden täglich rund 7500 t Bauxit durchgesetzt oder drei Eisenbahnzüge von je 500 m Länge mit 50 Wagen à 50 Tonnen.

Der Wasserverbrauch beträgt ungefähr 20000 m<sup>3</sup> pro Tag. Der Energieaufwand – zu  $\frac{2}{3}$  in Form von Dampf – wird durch Verbrennung von täglich 940 Tonnen Schweröl gedeckt.

Das gesamte Betriebsvolumen beläuft sich auf ca.

\* Dr. W. E. Koepfel, Alusuisse, Feldeggstrasse 4, CH-8034 Zürich

300000 m<sup>3</sup> und die zirkulierende Laugenmenge je nach Konzentration auf rund 2000 m<sup>3</sup> in der Stunde, was etwa einem mittleren Dorfbach entspricht.

Vom Standpunkt des Umweltschutzes, dem heute zu Recht grosses Gewicht zukommt, hat Nabalco vor allem zwei Probleme: ein technisches, die Rotschlammdeponie, und ein ethnologisches, die Konfrontation mit den Ureinwohnern Australiens.

Eine befriedigende Lösung des Rotschlammproblems kann durch geeignete Steuerung des Produktionsverfahrens und durch gute Planung bei der Ablagerung gefunden werden. Humusierung und Bepflanzung mit geeigneten Gräsern und Büschen der angetrockneten Rotschlammdeponien, lassen diese in einigen Jahren unsichtbar werden.

Die entsprechenden Massnahmen werden in Gove konsequent langfristig geplant und durchgeführt.

Das ethnologische Umweltsproblem, wenn man dem so sagen darf, entstand durch den Kontakt von Weiss und Schwarz und ist etwas anders gelagert.

Von Nabalco wurde von Anfang an eine Lösung angestrebt, die versuchte, durch Erklären der Absichten und Beweggründe Konflikte zu vermeiden. Fast alle

Probleme, die während des Baues und später auch während des Betriebes auftauchten, sind auf eine Überschätzung der Kommunikationsmöglichkeiten zurückzuführen. Von den vielen und umfassenden Mitteilungen, die von Nabalco ausgingen, konnten manche von den Empfängern nicht verstanden werden. Dies nicht nur wegen sprachlichen Hindernissen, sondern vor allem, weil die Begriffe und der kulturelle Hintergrund von Sender und Empfänger so verschieden sind, dass auch einfache Erklärungen wohl dem Wort nach verstanden werden, dem Sinne nach aber einfach nicht begriffen werden können.

Um dieser Schwierigkeiten Herr zu werden, braucht es viel Geduld und vor allem Zeit, die Gegensätze auszugleichen. Die Geduld ist in Gove auf beiden Seiten vorhanden, was von Aussenstehenden nicht immer gesagt werden kann.

Nabalco ist auf dem besten Wege ein dauerhaftes Verhältnis zwischen moderner Industriegesellschaft und Eingeborenenbevölkerung aufzubauen, das auf gegenseitigem Verständnis und Vertrauen basiert. Damit wird auch dieses wichtige Umweltproblem gelöst sein.

## Überblick über neue Aluminiumgewinnungsverfahren

H. P. Alder\*, Alusuisse, Neuhausen

Seit über 90 Jahren gewinnt man Aluminium auf der ganzen Welt durch Elektrolyse von Tonerde, gelöst in geschmolzenem Kryolith, an abbrennenden Kohleanoden. Im Jahre 1900 betrug die Weltproduktion ca. 5700 Tonnen, wobei der Preis in der Schweiz bei 2.50 Fr./kg lag, 1974 rund 14 Millionen Tonnen zum gleichen Kilopreis. Dieses rasche Wachstum erreichte man durch eine schrittweise Verbesserung der *Hall-Héroult*-Technologie. Gegenwärtig sind Arbeiten in dieser Richtung zunehmend von Randbedingungen bestimmt, die durch die Grenzen unseres Ökosystems gegeben sind und von der Aluminiumindustrie berücksichtigt werden müssen. Dies bedeutet:

- weitere Verringerung des Bedarfs an elektrischer Energie, der gegenwärtig 13 bis 15 kWh/kg Aluminium beträgt,
- weitere Verminderung des Verbrauchs an Petrolkoks, der gegenwärtig 0,4 bis 0,5 kg/kg Aluminium beträgt,
- Einschränkung der Abgasemission, die hauptsächlich aus Fluoriden in fester und gasförmiger Form besteht,
- Verminderung des Kapitalbedarfes, der durch die geringe Produktivität der heutigen Öfen von 2 bis 3 kg/h.m<sup>2</sup> Oberfläche gegeben ist.

\* Dr. H. P. Alder, Forschungsinstitut der Alusuisse, CH-8212 Neuhausen

In den vergangenen 20 Jahren fehlte es nicht an Versuchen, den traditionellen *Bayer-Hall-Héroult*-Prozess durch radikal neue Prozesse zu ersetzen.

In den sechziger Jahren lag das Ziel der Neuentwicklung vor allem in der Erhöhung der Produktivität und damit der Senkung des Fixkostenanteils, wobei implizite angenommen wurde, dass elektrische Energie und Koks unbeschränkt zur Verfügung stünden. Inspiriert durch die Stahlindustrie entwickelten 3 Gesellschaften, *Pechiney*, *Alcan* und *Reynolds*, Direktreduktionsverfahren von Bauxit mit Koks, wobei in einer oder mehreren nachgeschalteten Stufen das Aluminium extrahiert wurde. Das Herz dieser Anlagen mit einer Kapazität von 4000 bis 9000 t/Jahr Aluminium bestand in einem Elektroreduktionsofen mit Lichtbogenheizung von 6 bis 20 kVA und einem Schmelzraumdurchmesser von bis zu 6 m. Das gestellte Ziel der Produktivitätserhöhung wurde erreicht. Je Zeit- und Flächeneinheit wurden bis zu 15mal mehr Aluminium produziert, aber der Verbrauch an elektrischer Energie lag höher, 17 bis weit über 20 kWh/kg Aluminium, ebenso der Verbrauch an Petrolkoks, etwa 1 kg/kg Aluminium. Das erzeugte Aluminium war dem *Hall-Héroult*-Metall qualitativ unterlegen und die Nebenprodukte, hauptsächlich ein Gemisch von Metallen und Karbiden von Eisen, Titan, Silizium und wenig Aluminium, erwiesen sich als unverkäuflich.

Nach diesen Fehlschlägen ist man in den siebziger

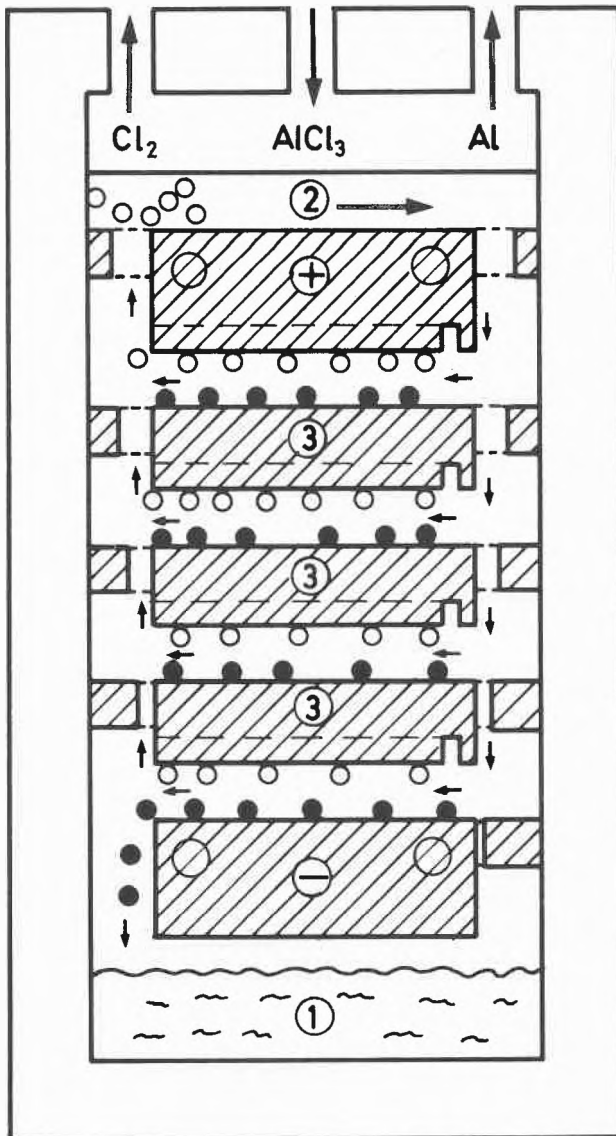


Abb. 1:  $\text{AlCl}_3$  Elektrolysezelle nach Alcoa

- ① Aluminium
- ② Elektrolyt
- ③ Bipolare Elektrode
- Chlorgas
- Aluminium

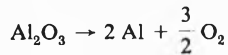
Jahren wieder zurückgekehrt zum traditionellen Prinzip der Reinigung des tonerdehaltigen Rohstoffes durch wässrige Extraktion in der ersten Stufe und anschließender Reduktion durch Elektrolyse in der zweiten Stufe.

Die Verteuerung des Bauxits und die monopolartige Stellung einiger tropischer Länder führte dazu, dass auch andere tonerdehaltige Rohstoffe wie Ton, Ton-schiefer und Flugasche in Betracht gezogen werden. Am weitesten fortgeschritten ist gegenwärtig das « $\text{H}^+$ -Verfahren» der Pechiney-Gruppe, bei dem aus Ton-schiefer mit heisser Schwefelsäure Aluminiumsulfat extrahiert und anschliessend zur Reinigung mit Salz-

säure umgesetzt wird. Eine Anlage mit einer täglichen Kapazität von 22 t Tonerde ist im Bau, wobei die Kosten hälftig mit Alcoa geteilt werden.

Bei der Elektrolyse sind gegenwärtig zwei Verfahren von Interesse. Beide arbeiten mit dimensionsstabilen Elektroden.

*Kryolithelektrolyse mit dimensionsstabilen Anoden:*



*Aluminiumchlorid-Verfahren:*



Das Aluminiumchlorid-Verfahren wird gegenwärtig von der Alcoa in einer Anlage mit einer Kapazität von 15000 t/Jahr Aluminium in Palestine, Texas, erprobt. In nächster Zeit wird diese Anlage auf doppelte Kapazität ausgebaut.

Bei diesem Verfahren wird an Tonerdepartikeln Schweröl gekrackt und anschliessend bei 700 bis 900°C chloriert. Das Aluminiumchlorid wird entweder kondensiert oder gasförmig in die Elektrolysezelle geleitet.

Abb. 1 zeigt das Prinzip der Elektrolysezelle mit einer Vielzahl horizontal angeordneter, plattenförmiger Grafitelektroden, die bipolar arbeiten (US Patent 3822195). Durch den starken Gasauftrieb und die enge Interpolardistanz werden Aluminium und Chlor sowie verarmter Elektrolyt weggeführt und aufgefrischter Elektrolyt nachgeliefert. Im Gaskanal findet eine möglichst vollständige Trennung zwischen Aluminium und Chlor statt. Offensichtlich stellt die Auslegung dieser Zelle höchste Anforderungen in bezug auf Gas-Elektrolyt-Metallströmung, elektrischen Stromdurchgang, Wärmeabfuhr, Gasdichtigkeit und Elektrodenstabilität.

Weniger weit fortgeschritten ist die Entwicklung dimensionsstabiler Anoden mit langer Standzeit für den Einsatz im Kryolith-Schmelzfluss. Bei der Alusuisse laufen gegenwärtig Versuche im Technikumsmassstab mit befriedigenden Resultaten. Die Vorteile, die diese Entwicklung verspricht, sind:

- a) Wegfall des Petrolkoksverbrauchs, und damit
- b) Reduktion der Abgasemission und Verbesserung der Abgasfassung sowie
- c) die Möglichkeit der Konstruktion kompakter Öfen mit bipolaren Elektroden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auch in den nächsten Dezennien die Aluminiumgewinnung wohl in zwei Stufen erfolgen wird, d.h. durch Extraktion des Aluminiumoxids aus tonerdehaltigen Rohstoffen, gefolgt von der Reduktion mittels Elektrolyse. Dabei sind gute Aussichten vorhanden, dass die Abhängigkeit vom Petrolkoks aufgehoben und der Verbrauch an elektrischer Energie weiter reduziert wird.

## Prozessentwicklung am Beispiel der Regenerierung von Schwefelsäure

E. Kratz\*, Escher Wyss AG, Zürich

Die Schwefelsäure, eines der wichtigsten Schlüsselprodukte der gesamten Industrie, kann dank der energetisch günstigen und relativ gut zugänglichen Rohstoffbasis zu den billigsten Erzeugnissen der chemischen Industrie gezählt werden. Vielfach wird die eingesetzte Schwefelsäure im Prozess verbraucht, und es entstehen Folgeprodukte wie Gips, Ammonium- oder Natriumsulfat. Überschüssige Schwefelsäure aus chemischen Prozessen fällt oft nur in verdünnter Form an, z. B. aus Reaktionen, Waschprozessen oder nach Verdünnung zur Ausscheidung von Verunreinigungen. Sogenannte Abfallschwefelsäuren resultieren in beträchtlichen bis grossen Mengen aus der Eisen- und Stahlindustrie, der chemischen und Erdölindustrie, der Sprengstoff- und Nichteisenmetallerzeugung. Die Regenerierung von derartigen Säuren unterhalb ca. 10%  $H_2SO_4$ -Konzentration ist in der Regel nicht lohnend; bevorzugt werden diese zur Neutralisation von alkalischen Abwässern benutzt oder müssen bekalkt werden, sofern dies erforderlich ist. Für Abfallsäuren im Bereich von 20%  $H_2SO_4$ , wie sie z. B. bei der Gewinnung von Titandioxyd aus Ilmenit anfallen, ist die Neutralisation mit Kalk bereits zu aufwendig, abgesehen davon, dass auch mancherorts Deponieprobleme für den anfallenden Schlamm diesen Weg der Beseitigung ausschliessen. Oft erfolgt daher die direkte Ableitung in Gewässer, insbesondere die «Verklappung» per Schiff ins Meer. Einzig die Regenerierung von verbrauchten Beizsäuren aus der Stahlindustrie hat wegen der Möglichkeit zur Rekuperation von Eisen in Form von Eisensulfat ein gewisses Interesse für Grossanlagen gefunden.

Bei der Regenerierung von grossen Mengen Abfallsäuren durch Aufkonzentrierung (Eindampfung) kommt dem Dampfverbrauch besondere Bedeutung zu, da die Heizdampfkosten den Gestehungspreis der rückgewonnenen Säure stark belasten. Zu den bereits zum Teil seit der Jahrhundertwende bekannten Verfahren und Apparaten zur Aufkonzentrierung von verdünnter Schwefelsäure ist in neuester Zeit nach Wegen gesucht worden, welche eine wirtschaftliche Regenerierung von Abfallsäuren ermöglichen sollen: z. B. durch Kühlkristallisation, Einsatz von Tauchbrennern und Sprühtürmen. Zur Verarbeitung grösserer Mengen ist die mehrfache Ausnutzung der primär eingesetzten Energie unbedingt erforderlich. Dies kann geschehen z. B. durch Ausnutzung der heissen Abgase zur Vorwärmung und Vorkonzentrierung. Bei indirekter Beheizung mittels kondensierendem Dampf

bietet die Schaltung von mehreren Verdampferstufen hintereinander im sogenannten Mehrfach-Effekt die optimale Lösung für den Dampfverbrauch.

Für den Einsatz eines derartigen Verfahrens stellen sich verschiedene prozesstechnische und apparative Probleme, welche insbesondere durch die mit unterschiedlichen Verunreinigungen anfallenden Dünnsäuren verursacht werden. Diese Verunreinigungen stören nicht nur bei der Weiterverwendung oder Rezirkulation der gewonnenen Produktsäure (Konzentrat), sondern können auch durch Belags- und Krustenbildung in den Wärmeaustauschern sowie durch Schäden an den eingesetzten Werkstoffen (Korrosion usw.) stören.

Für die Auslegung von Grossanlagen zur Aufkonzentrierung von Abfallsäuren ist es daher erforderlich, dass von Fall zu Fall Prozessentwicklung betrieben werden muss. Diese umfasst insbesondere Vorstudien und Voruntersuchungen im Labor, die Pilotierung der kritischen Einzelstufen, die Prüfung der Beständigkeit der vorgesehenen Werkstoffe sowie die Wahl der Apparate zur Abtrennung der ausgeschiedenen Verunreinigungen in Form von Salzen und Schlämmen.

Zur Ermittlung des günstigsten Prozesses zur Regenerierung einer Abfallschwefelsäure sind unter anderen folgende Einflussfaktoren zu berücksichtigen:

- Provenienz und Art der Abfallsäure
- Besonderheiten des vorangehenden Prozesses
- Konzentrationen der Säure und der darin enthaltenen Verunreinigungen
- anfallende Abfallsäure-Mengen
- Energiebedarf, insbesondere Dampfverbrauch
- Rest-Verunreinigungen in Produktsäure
- Verwendungszweck der Produktsäure (mögliche Abnehmer)
- Anreicherung von Verunreinigungen bei Rückführung in den vorangehenden Prozess
- Deponie oder Verwertung der abgetrennten Verunreinigungen
- Bewertung der gewonnenen Produkte (Preis, Marktsituation, interner Bedarf)
- Werkstoffwahl, kontrollierte Korrosion, Überwachung
- Kostenfaktoren im Betrieb der Anlage.

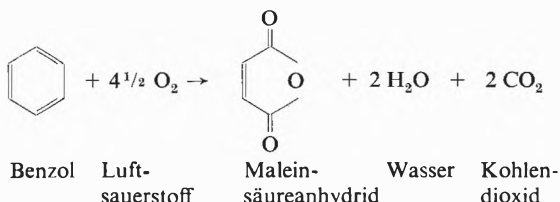
Diese Fülle von Einflussfaktoren veranschaulicht recht deutlich, dass bei solchen Prozessentwicklungen nicht nur chemische, physikalisch-chemische und technologische Gesichtspunkte berücksichtigt werden müssen, sondern auch vertieftere verfahrenstechnische und konstruktive Sonderentwicklungen unerlässlich sind.

\* Dr. E. Kratz, Leiter Forschung Verfahrenstechnik, Escher Wyss AG, CH-8005 Zürich

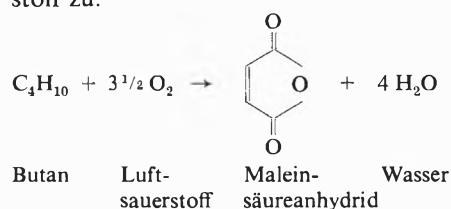
## Butan als Ausgangsprodukt für Maleinsäureanhydrid

P. Fontana \*, Alusuisse, Neuhausen, Schweiz

Das klassische Herstellungsverfahren für Maleinsäureanhydrid (MSA) besteht in der katalytischen Gasphasenoxidation von Benzol mit Luft.



Durch die Situation auf dem Welt-Erdölmarkt ergaben sich in Verbindung mit einer Verknappung der Lieferungen für Benzol als Rohstoff auf diesem Gebiet bedeutende Kostensteigerungen. Dies hat dazu geführt, dass zahlreiche Firmen die direkte Verwendung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen untersuchen. Dabei wandte man sich auch dem Butan als dem billigsten Rohstoff zu.



Die dadurch bedingte Rohstoffumstellung machte die Entwicklung neuer Katalysatoren, neuer Reaktoren und neuer Aufarbeitsverfahren notwendig. Die erste Phase eines solchen Projektes bestand in der Suche nach geeigneten Katalysatoren, die u.a. auch reproduzierbar herzustellen sind. Durch Adsorption der Edukte an der Oberfläche bewirken Katalysatoren eine Verringerung der Aktivierungsenergie für die Oxidation. Dadurch wird die Reaktion gegenüber einer unkatalysierten beschleunigt, d.h. man kann bei wesentlich tieferen Temperaturen arbeiten. Das als Zwischenprodukt der Verbrennung an der Oberfläche des Katalysators entstehende MSA muss jedoch leicht desorbieren können und vor der Totaloxidation aus dem Reaktor entfernt werden. Um bei einem gegebenen Reaktorvolumen pro Zeiteinheit möglichst viel Edukt umzusetzen, muss der Katalysator eine hohe Aktivität aufweisen. Aus dem umgesetzten Edukt – im vorliegenden Falle dem Butan – soll dann vor allem das gewünschte MSA entstehen.

Im Rahmen der Entwicklung solcher Katalysatoren wurden, neben Reaktortesten, zahlreiche röntgenographische Untersuchungen, ergänzt durch Differen-

tialthermoanalysen, Oberflächen- und Porositätsmessungen, durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methoden war es möglich, die Herstellungsparameter festzulegen sowie die Kalzinierung und die Aktivierung zu optimieren.

Um für den industriellen Einsatz interessant zu sein, muss der Katalysator die Aktivitäts- und Selektivitätsansprüche über mehrere Monate hinweg erfüllen. Tritt eine Desaktivierung oder ein Selektivitätsverlust auf, ist der dafür verantwortliche Mechanismus abzuklären, damit man diesen Vorgang verzögern bzw. den Katalysator in entsprechender Weise regenerieren kann. Im vorliegenden Fall gelang es, die hohe Selektivität durch periodisches Regenerieren aufrechtzuerhalten, ohne dass der Katalysator aus dem Reaktor entfernt werden muss.



Abb. 1: Ein mit Katalysatorkörnern gefülltes Reaktionsrohr.

Der Übergang von Benzol zu Butan als Ausgangsprodukt erforderte ausserdem die Neudimensionierung des Reaktors. Im Prozessablauf gelangt das Butan-Luftgemisch in mit zylinder- oder kugelförmigen Katalysatoren (Abb. 1) gefüllte Reaktionsrohre. Die bei der partiellen Verbrennung freigesetzte Wärme wird durch eine Salzschnmelze, die eine Temperatur von 300 bis 450°C aufweist, beseitigt. Zur genauen Untersuchung des Reaktionsablaufes sowie zur Ermittlung der optimalen Länge und des Durchmessers des Reaktionsrohres wurde bei der Alusuisse-Forschung und Entwicklung in Zusammenarbeit mit Lonza ein praxisnaher Forschungsreaktor entwickelt (Abb. 2). Diese Anlage erlaubt es, den Verlauf der Reaktion des Butan-Luftgemisches beim Durchströmen des Katalysatorbettes unter industriellen Bedingungen zu verfolgen. Durch zahlreiche Messstutzen lassen sich den Reaktionsrohren unterschiedlichen Durchmessers sowie bei verschiedenen Längen Gasproben entnehmen, deren Zusammensetzung dann gaschromatographisch bestimmt wird. Gleichzeitig wird die Temperatur in Funktion der Rohrlänge gemessen.

\* Dr. P. Fontana, Schweizerische Aluminium AG, Forschung und Entwicklung, CH-8212 Neuhausen

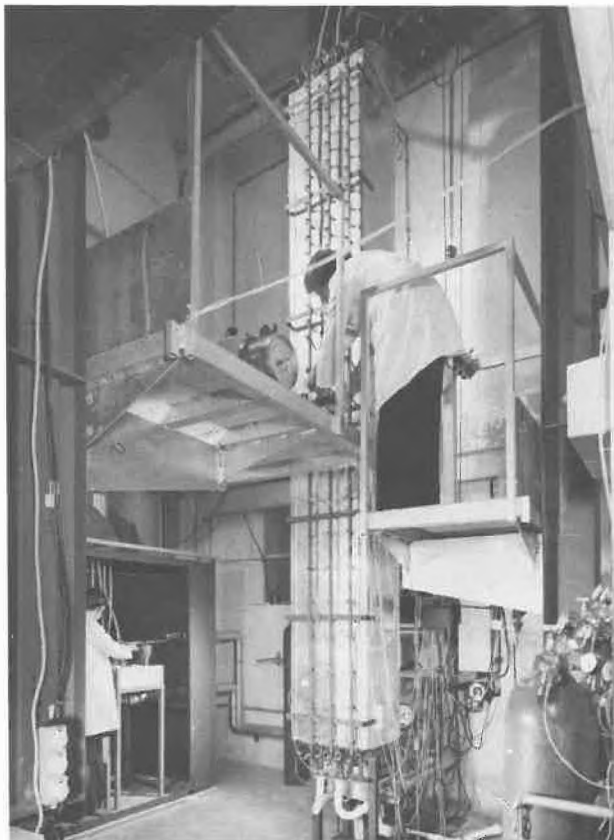


Abb. 2: Salzbadreaktor zur Untersuchung heterogen katalysierter Gasphasenreaktionen.

der Rohrlänge ist aus Abb. 3 ersichtlich. Eine Erhöhung der Temperatur (von  $T_1$  auf  $T_2$ ) liefert zunehmende Mengen des gewünschten Produktes. Eine zusätzliche Temperaturerhöhung ( $T_3$ ) ergibt zwar eine noch grössere Ausbeute, doch sinkt diese bis zum Ende des Rohres wieder ab, da sich hier durch weitere Oxidation Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser bilden.

## Gaschromatographische Analyse von Treibladungspulver-Stabilisatoren und deren Folgeprodukte

H. U. Reich \*, Eidgenössische Pulverfabrik, Wimmis

Treibladungspulver für Rohr- und Raketenwaffen werden auch heute noch zum grössten Teil auf der Basis von Nitrocellulose hergestellt. Da die Nitrocellulose je nach Umweltbedingungen einer mehr oder minder raschen, autokatalytischen Zersetzung unterliegt, müssen den Treibladungspulvern Stabilisatoren beigegeben werden, welche die bei der Zersetzung der Nitrocellulose

\* Dr. Hans U. Reich, Eidgenössische Pulverfabrik, Hauptabteilung Forschung und Entwicklung, CH-3752 Wimmis

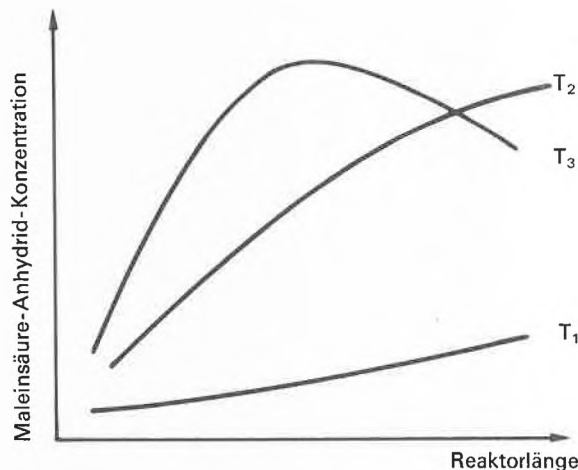


Abb. 3. MSA-Konzentration in Funktion der Reaktorlänge bei verschiedenen Salzbadtemperaturen.

In einem weiteren, kleineren Reaktor wird das Verhalten der vermutlichen Zwischenprodukte der Butanoxidation (Buten, Butadien, Furan) untersucht. Damit gelang es, den geschwindigkeitsbegrenzenden Reaktionsschritt zu bestimmen und so wichtige Hinweise für eine weitere Optimierung des Katalysators zu gewinnen.

Die auf diesem Wege erzielten Resultate wurden bei der *Ftalital*, einem Chemiewerk der *Lonza* in Scanzosciate (bei Bergamo, Italien), mit der man sämtliche erforderlichen Versuchen in enger Zusammenarbeit durchgeführt hatte, in die betriebliche Praxis übertragen. Dort wird u. a. die Lebensdauer der Katalysatoren in zahlreichen Pilotanlagen getestet. Da bei der Butanoxidation mehr Wasser entsteht als bei der Benzoloxidation, wird auch ein entsprechendes Aufbereitungsverfahren entwickelt. Im Jahre 1975 gelang es *Ftalital* als erster Firma in Europa, eine auf dieser Basis arbeitende, von Butan ausgehende MSA-Versuchsanlage mit einer Jahreskapazität von 2000 t in Betrieb zu nehmen.

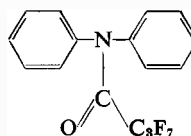
entstehenden Stickoxide zu binden vermögen und die damit die Autokatalyse der Nitrocellulose verlangsamen. Einer der gebräuchlichsten Stabilisatoren ist Diphenylamin. Dieses setzt sich unter der Einwirkung der Stickoxide im Verlauf sich konkurrenzierender Parallel- und Folgereaktionen zu N-Nitroso-diphenylamin sowie zu ein- und mehrfach nitrierten Produkten bis zum Hexanitrodiphenylamin um.

Anstelle der heute üblichen Temperatur-Stabilitäts-Tests für Treibladungspulver wird neuerdings ver-

sucht, die Alterung und damit die Sicherheitslebensdauer von Treibladungspulver anhand der Umsetzungsgeschwindigkeit des Diphenylamins und seiner Folgeprodukte vorauszusagen. Bedingung hierfür sind jedoch genügend genaue und rasche Analysemethoden.

Bis anhin war es nicht möglich, Diphenylamin und N-Nitrosodiphenylamin gaschromatographisch zu trennen, da das N-Nitroso-diphenylamin thermisch instabil ist und bei der gaschromatographischen Analyse ganz oder teilweise in Diphenylamin zurückverwandelt wird.

Es wurde nun eine neue gaschromatographische Analyseverfahren entwickelt, welche die gleichzeitige Erfassung von Diphenylamin und N-Nitroso-diphenylamin neben Mono-, Di- und Tri-Nitro-diphenylamin erlaubt. Zu diesem Zweck wird das Diphenylamin mit Heptafluorbuttersäureanhydrid deriviert. Das thermisch stabile Derivierungsprodukt des Diphenylamins der Formel



lässt sich auf einfache Weise neben dem sich unter den Analysenbedingungen quantitativ zu Diphenylamin umgesetzten N-Nitroso-diphenylamin und den höher nitrierten Diphenylaminen gaschromatographisch bestimmen. Genauigkeit, Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der neuen Analyseverfahren sind statistisch gesichert.

Als Anwendungsbeispiel werden die Resultate von Untersuchungen über den Einfluss von Kaliumkryolith auf die chemische Stabilität monobasischer Treibladungspulver besprochen. Es zeigt sich hierbei, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit des Diphenylamins, und damit die Sicherheitslebensdauer der betreffenden Treibladungspulver sehr stark von der Menge des Kaliumkryoliths abhängig ist.

## Computer-Regelung von Chargen-Prozessen

M. T. Brodmann\*, Economation AG, Chur, Schweiz

Vereinfacht könnte man sagen, dass ein kontinuierliches Verfahren eine komplexe Anlage mit einfacher Regeltechnik bedingt, ein Chargen-Verfahren hingegen eine einfache Anlage mit komplexer Regeltechnik.

Komplexe Regel- und Steueraufgaben lassen sich aber heute mit Hilfe eines Prozessrechners lösen. Damit wird der Chargen-Prozess, lange Stiefkind der Verfahrens-Ingenieure, wieder interessant. Seine Vorteile gegenüber kontinuierlichen Verfahren werden wieder erkannt und bewusst eingesetzt.

### Vorteile des Chargen-Verfahrens

Eine Anlage, die im Chargen-Prinzip arbeitet, ist bezüglich Produktionsprogramms bedeutend flexibler als eine kontinuierliche Anlage. Umstellungen in Produktart oder Produktqualität lassen sich ohne grosse Verluste vornehmen. Ebenso kann die Produktionsmenge dem Bedarf einfach angepasst werden, was bei kontinuierlichen Anlagen oft nicht ohne Qualitätsveränderungen möglich ist.

Kontinuierliche Prozesse sind auch weniger anfällig auf gewisse externe Störungen, wie Stromausfälle usw. Oft lässt sich die Produktionssequenz bis zur Behebung der Störung unterbrechen, ohne dass ein Produktverlust entsteht.

Ein weiterer Vorteil des Chargen-Verfahrens sind die geringeren Investitionskosten, die auch Anlagen kleinerer Kapazität wirtschaftlich tragbar machen. Im

Gegensatz dazu bedingen die hohen Investitionskosten für kontinuierliche Anlagen hohe Durchsätze, und damit eine Zentralisierung der Produktion.

### Chargen-Prozesse sind schwierig zu regeln

Chargen-Prozesse sind aber nicht einfach zu regeln. Die Regelprobleme sind vergleichbar mit denen einer kontinuierlichen Anlage, die in ständigem, raschen Wechsel angefahren und abgestellt wird. Neben dem ständigen Auf und Ab der Sollwerte sind es auch wechselnde Prozessbedingungen, welche die Regelung von Chargen-Prozessen schwierig gestalten.

Oft treten Wechselwirkungen zwischen Regelkreisen auf, und zwar bei kontinuierlich wie auch bei chargenmässig durchgeführten Prozessen. Solche Wechselwirkungen führen schon bei stationären Prozessen zu Schwierigkeiten; bei Chargen-Prozessen mit variablen Regellasten machen sie eine Regelung ohne spezielle Vorkehrungen unmöglich.

### Der Prozessrechner löst die Regelprobleme

Verfeinerte Regelmethoden, die den Anforderungen des Chargen-Verfahrens gewachsen sind, kennt man schon seit längerer Zeit. Sie liessen sich aber aus technischen und wirtschaftlichen Gründen mit konventionellen Regelsystemen nicht verwirklichen. Von den «modernen» Regelmethoden, die dank des Prozessrechners flexibel und kostengünstig eingesetzt werden können, sollen wenige Beispiele erwähnt werden.

Da ist einmal die fortlaufende, adaptive Abstimmung eines Regelkreises (Adaptive Tuning). Da sich Sollwert und Regellast bei Chargenprozessen ständig ver-

\* Dr. Marcel T. Brodmann, Economation AG, CH-7002 Chur

ändern, können konventionelle Regler auf keinen der Betriebszustände ideal abgestimmt werden. Steht der Prozessrechner anstelle des konventionellen Reglers, so lassen sich die Konstanten eines Regelkreises laufend den Prozessbedingungen anpassen. Allein oder in Kombination mit Störwert-Aufschaltung (Feedforward Control) erzielt man so ein hervorragendes Regelverhalten.

Anstelle einer gemessenen kann auch eine errechnete Prozessgrösse geregelt werden, bei Destillationskolonnen z. B. der interne anstelle des externen Rückflusses. Durch geschickte Auswahl der zu regelnden (abgeleiteten) Prozessgrössen lassen sich oft unerwünschte Wechselwirkungen zwischen Regelkreisen vermeiden. Schliesslich kann mit einem Prozessrechner die Regelstrategie den einzelnen Phasen eines Chargenprozesses angepasst werden. Da der Rechner an Stelle der konventionellen Regler steht, kann man, bildlich gespro-

chen, für jede Prozessphase die geeignetste Regler-Konfiguration einsetzen.

#### *Prozess-Analyse – Voraussetzung für den Erfolg*

Für die erfolgreiche Computer-Regelung von Chargen-Prozessen müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Die wesentlichere ist eine sorgfältige Analyse des Prozesses, um die Beziehungen zwischen Prozess-Variablen zu erkennen, ihr dynamisches Verhalten zu verstehen, und schliesslich die wesentlichen von den unwesentlichen Einflussgrössen abzusondern.

Um einen nicht verantwortbaren Programmieraufwand zu vermeiden, braucht man aber auch ein Prozessrechnersystem, in dem die wichtigsten Regloptionen flexibel vorprogrammiert sind. Erfreulicherweise erscheinen derart vorprogrammierte Prozessrechner in zunehmendem Masse auf dem Markt.

## Neue Erkenntnisse über Korrosion und Korrosionsschutz in industriellen Gasturbinen

P. C. Felix \*, Brown, Boveri & Cie. AG, Baden

Chemische Vorgänge sind in industriellen Gasturbinen wie auch in anderen Wärme-Kraft-Maschinen in verschiedener Hinsicht von Bedeutung. Angefangen vom Brennstoff, der Verbrennung bis zu den Abgasen spielt die Chemie und die chemische Verfahrenstechnik eine wichtige Rolle.

Von besonderer Bedeutung ist die Hochtemperaturkorrosion, da ihre Phänomene sich direkt auf Wirkungsgrad, Lebensdauer, Verfügbarkeit usw. auswirken –, alles Fragenkomplexe, die nicht nur den Hersteller sondern auch den Betreiber von industriellen Gasturbinen interessieren. Die «normale» Oxidation der Turbinenschaufeln durch die heissen Gase, die in modernen Maschinen Temperaturen von 900–1100°C erreichen, wird bei der Auslegung der Turbine und der Berechnung der Standzeit der «hot parts» so weit als überhaupt notwendig berücksichtigt. Im allgemeinen sind diese Oxidationsvorgänge derart langsam, dass sie im Vergleich zur mechanischen Beanspruchung nicht lebensdauerbestimmend sind. Werden zusätzlich jedoch noch aschehaltige Brennstoffe wie Roh- oder Rückstands-Öle verbrannt, oder ist die Verbrennungsluft besonders staubhaltig, so können diese Vorgänge derart beschleunigt werden, dass die Schaufeln schon nach einem Bruchteil der erwarteten Standzeit vollständig unbrauchbar werden. Diese Beschleunigung wird im allgemeinen durch anorganische Verbrennungsprodukte hervorgerufen, die auf den Schaufeloberflächen abgelagert werden und bei Betriebstemperatur wenigstens teilweise flüssig sind. Die wohl

bekannteste dieser korrosiven Ablagerungen ist Vanadumpentoxid, das entsprechend seiner Eigenschaft als Oxidationskatalysator auch die Oxidation der Schaufelmaterialien beschleunigt. Vanadium-Korrosion oder die sogenannte «katastrophale» Oxidation kann bereits schon in Dieselmotoren, Heizkesseln mit Materialtemperaturen von 600–650°C zu Problemen führen. Bei Hochtemperatur-Gasturbinen mit ihren wesentlich höheren Temperaturen überwiegt ein Mechanismus der allgemein als «Sulfidation» bekannt ist und vor allem durch Sulfat- im speziellen Alkalisulfat-Ablagerungen ausgelöst wird. Die eigentlichen Korrosionsträger sind hierbei Metallsulfide, die in der Grenzschicht zwischen dem oxidischen Zunder und dem metallischen Werkstoff liegen. Werden diese Sulfide oxidiert, so entstehen nicht etwa gasförmige Schwefeloxide, sondern neue Metallsulfide, die die Korrosion immer weiter in die Schaufeloberfläche hineinragen. Es ist ein Merkmal dieser Sulfatkorrosion, dass sie auch dann nicht mehr aufgehalten werden kann, wenn keine neuen korrosiven Verbrennungsprodukte mehr abgelagert werden. Bei der Korrosionsbekämpfung können grundsätzlich zwei Zielrichtungen eingeschlagen werden, nämlich a) Vorkehrungen auf der Seite des Angreifers also im allgemeinen auf der Brennstoffseite und b) auf der Seite der Angegriffenen, den Schaufeln. Auf der Brennstoffseite muss vor allem verhindert werden, dass korrosive Ablagerungen auf den Schaufeln gebildet werden können, d. h. dass der Brennstoff möglichst keine entsprechenden Aschebestandteile enthält. Dies geschieht am einfachsten durch die Brennstoffauswahl, indem nur bestimmte

\* Dr. P. C. Felix, Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., CH-5401 Baden



Abb. 1: Turbinenschaufeln mit und ohne Schutzschicht nach 17000 Betriebsstunden unter korrosiven Bedingungen.

Brennstoffe für die Verwendung in Gasturbinen zu gelassen werden. So schreiben denn die meisten Gasturbinenhersteller auch vor, dass mögliche Brennstoffe beispielsweise einen Natriumgehalt von weniger als 1 ppm aufweisen müssen. Leider stehen aber besonders in den öllexportierenden Ländern (welche zu den Hauptabsatzgebieten industrieller Turbinen gehören) solche reinen Brennstoffe nicht ohne weiteres zur Verfügung. Rohöl, das in solchen Ländern in ausreichender Menge vorhanden ist, enthält nämlich bis zu 500 ppm Natrium, vor allem in Form von feinsten Salzkristallen. Um dieses Salz zu entfernen, muss der Brennstoff gewaschen werden. Dabei werden praktisch alle Alkali- und teilweise auch die Erdalkalisalze aus dem Brennstoff entfernt. Die Schwierigkeit besteht dabei nicht darin, die Salze aus dem Öl in die wässrige Phase zu bringen, sondern die beiden Phasen nach erfolgter Waschung wieder zu trennen. In der Praxis geschieht dies mit Hilfe von Zentrifugen oder neuer-

dings mit Hilfe von elektrostatischen Separatoren, in denen die feinsten Wassertröpfchen durch Anlegen einer Hochspannung zum Koagulieren und damit zum Sedimentieren gebracht werden.

Vanadium, Nickel und andere Metalle liegen im Brennstoff als wasserunlösliche Porphyrinkomplexe vor. Es ist daher nicht möglich, diese auf wirtschaftliche Weise aus dem Brennstoff zu entfernen. Statt dessen werden dem Brennstoff sogenannte Inhibitoren zugegeben, die den Schmelzpunkt der korrosiven Ablagerungen erhöhen, so dass sie unter Betriebstemperaturen nicht mehr flüssig und damit auch nicht mehr korrosiv sind. Wirksam ist vor allem Magnesium, durch welches statt Vanadiumpentoxid oder Natriumvanadat Magnesiumvanadate mit einem Schmelzpunkt von über 1000°C gebildet werden. Besonders interessant sind auch Siliziumadditive, die auf den Schaufeln eine Schutzschicht von Siliziumoxid bilden. Die schützende Wirkung beruht hier auf einem Phänomen, das als «Löschpapiereffekt» bezeichnet werden kann und bei dem die flüssigen korrosiven Ablagerungen von der Oberfläche der Schaufeln abgesaugt und dadurch am Eindringen ins Metallgefüge gehindert werden. Der Vorteil dieser Siliziumoxidschicht besteht darin, dass ihr Schutz gegen alle korrosiven Ablagerungen, unabhängig von ihrer Zusammensetzung, wirksam ist. Im weiteren vermindert Silizium die Verschmutzung der Turbine und die damit verbundenen Wirkungsgrad- und Leistungsverluste, da die pulverigen, trockenen Siliziumoxidbeläge wesentlich weniger gut auf den Schaufeln haften bleiben als die meist glasartigen Magnesiumoxid- oder Aschebeläge.

## Ökologie des fossil gefeuerten Kraftwerks

J. E. Lüthi\*, Gebr. Sulzer AG, Winterthur

In Erinnerung an die Arbeit von 1963–1966 im Institut von Professor Guyer sei angeknüpft an das Problem der Rauchgasbehandlung. Damals ging es darum, die elektrische Staubabscheidung effizienter zu gestalten. Die in dieser Arbeit entwickelten Prinzipien – vergrösserte elektrische Kräfte bei geringeren Stromdichten, um den aus der abgeschiedenen Staubschicht sich ausbreitenden Entlademechanismus zu verhindern – haben nun Eingang in die industrielle Anwendung gefunden.

### Die Schadstoffe

Zehn bis fünfzehn Jahre später, unter dem Aspekt des gewachsenen Umweltbewusstseins, der neu ins Zentrum gerückten Anwendung der Kohle als Brennstoff und des verlangsamten Ausbaus der Kernenergie, muss die Bearbeitung des Schadstoffproblems nicht nur den Staub, sondern auch die Schwefel- und Stick-

stoffoxide umfassen. Dies sei hier am fossil gefeuerten thermischen Kraftwerk näher erläutert.

Im Blickfeld liegen sowohl die Feinstäube, die zusammen mit den aus Schwefel- und Stickstoffoxiden gebildeten Säuren und Salzen schädigend auf den Menschen zu wirken scheinen, wie auch die korrosive Wirkung des Regens, dessen pH in Industriegebieten unter vier sinken kann, und die Wirkung des Schwefeldioxids auf die Fotosynthese. Es wurde deshalb notwendig, gesetzliche Grenzen für die Emission festzulegen. Besonders in Japan und den USA sind begrenzende Massnahmen zum Einsatz gekommen.

Zum Eindämmen des Schadstoffauswurfs stehen zwei sich nicht ausschliessende Alternativen offen: die Brennstoff- und die Rauchgasreinigung. Intuitiv scheint die Brennstoffreinigung sinnvoller und wirtschaftlicher, einerseits wegen deren potentieller grössenabhängigen Wirtschaftlichkeit und andererseits wegen der grossen zu behandelnden Inertgasmasse bei der

\* Dr. J. E. Lüthi, Gebr. Sulzer AG, CH-8401 Winterthur

Rauchgasreinigung. Die technisch-wirtschaftliche Analyse zeigt denn auch, dass die Brennstoffreinigung speziell für die leichter zu reinigenden Stoffe wie Erdgas und leichtere Erdölfractionen weit vorteilhafter ist. Jedoch ist das gesetzliche Vorgehen vielerorts punktuell, d.h. von Lokalbedingungen abhängig, und Begrenzungsmaßnahmen sind primär bei Neuinvestitionen anzuwenden, so dass die Wirtschaftlichkeit der Brennstoffreinigung nicht ohne weiteres zum Zuge kommt, und zudem entstehen die Stickstoffoxide erst in der Flammzone. Im weiteren ist die Reinigung von Erdöldestillationsrückständen und speziell von Kohle technisch anspruchsvoll und kostspielig, mit dem Resultat, dass die Rauchgasbehandlung trotzdem konkurrenzfähig ist. Dies vor allem bei grossen Installationen mit ausreichender jährlicher Betriebsstundenzahl. Brennstoffreinigung und Abgasreinigung ergänzen sich somit gegenseitig.

Die technische Entwicklung zeigt das Fortschreiten von Einzelmaßnahmen zur Gesamtsystemlösung. Das schrittweise Vorgehen der für den Umweltschutz verantwortlichen Behörden hat zu dem hier zu skizzierenden, stufenweisen Vorgehen in bezug auf einzelne Schadstoffe geführt. Sobald man sich aber medizinisch, ökologisch und politisch über die allgemein vorzunehmenden Massnahmen eindeutig geeinigt hat, scheint ein das Gesamtsystem anvisierender Weg interessanter.

#### *Staub*

Für die Staubabscheidung stehen Elektrofilter im Vordergrund. Das Elektrofilter wurde zunehmend den speziellen Staubeigenschaften angepasst, primär der Leitfähigkeit der Staubpartikel, die Abscheideflächen wurden vergrössert, der Abklopfmechanismus verbessert, die Gasströmung ausgeglichen, um den sukzessive tiefer angesetzten Reststaubgehalten nachzukommen. Die Leitfähigkeit ist temperaturabhängig, sei es wegen der Adsorption oder der Halbleitereigenschaften. Die Leitfähigkeit wird technisch gesteuert durch eine Gaskonditionierung wie z.B. mit Schwefelsäure – bei hohem Schwefelgehalt automatisch vorhanden –, durch eine Nassabscheidung, durch eine Abscheidung bei höheren Temperaturen, oder es kann die zu Beginn erwähnte neue Technik eingesetzt werden. Für die Weiterentwicklung wird angestrebt, die Reststaubmengen im Feinstaubbereich unter etwa  $2\mu\text{m}$  wegen der Lungengängigkeit weiter herabzusetzen, ohne dass dadurch die Anlageinvestition und der Stromverbrauch wesentlich steigen – eine Optimierung der elektro- und aerodynamischen Vorgänge. Auch kommen heute temperaturbeständige Glasfaser-Gewebefilter bei kleineren Kesseln in Frage.

#### *Die Schwefeloxide*

Für die Abscheidung der Schwefeloxide wurden etwa fünfzig verschiedene Verfahren vorgeschlagen, es hat sich bisher hauptsächlich die basische Wäsche bewährt; sie führt zu einer Deponie von Calciumsulfit-schlamm. Ein erster Fortschritt bildete die Trennung

der Rauchgaswäsche von der Kristallisation, indem durch andere Ionen die Fällung des Calciumsulfit aufgehalten und vom Wäscher in einen Kristaller mit Steuerung verlagert wird. Ein weiterer Fortschritt stellt die Oxidation des Sulfit zum Sulfat dar, da damit das zu deponierende Schlammvolumen signifikant sinkt und teilweise wieder verwertbarer Gips entsteht. Die Sulfitoxidation ist vorläufig ein noch energieaufwendiger Schritt, da dessen Katalyse zu wenig beherrscht wird. Eine Oxidation des Schwefeldioxids zu Schwefelsäure konnte grosstechnisch bisher nicht realisiert werden, da die katalytische Direktoxidation zu aufwendig oder zu wenig betriebssicher war und auch die Wiederverwendung der Säure Probleme aufwarf. Eine Reduktion des Schwefeldioxids zu Schwefel ist technisch durchführbar, bedingt aber einen sehr komplexen anlagentechnischen Aufwand. Eine Weiterentwicklung der Verfahren ist vor allem im Oxidationsschritt und in der Optimierung des Wäschers zu erwarten.

#### *Die Stickstoffoxide*

Die Stickstoffoxide erscheinen im Rauchgas teilweise als Bestandteile eines eingefrorenen Gleichgewichtes der hohen Verbrennungstemperaturen, teilweise als Produkt der Oxidation des organisch gebundenen Stickstoffes. Erste Massnahmen konzentrierten sich deshalb auf eine Reduktion der Spitzentemperaturen der Verbrennung durch Homogenisierung, Rückmischung und durch die zweistufige Verbrennung, wobei in der ersten Zone Sauerstoff im Unterschuss zugegeben wird. Ist die Emission wegen dem organischen Stickstoff immer noch zu hoch, muss zur katalytischen Reduktion, z.B. mit Ammoniak, geschritten werden. Mit solchen Verfahrensschritten liegen schon grosstechnische Erfahrungen in Japan vor.

#### *Systemlösungen*

Wege, die zu einer Gesamtsystemlösung führen können, zeigen die folgenden zwei Beispiele:

Bei genügender Nachfrage nach gereinigtem Schweröl und der Bereitschaft oder dem Zwang den Mehrpreis von ca. 10–20% zu zahlen, kann in den Raffinerien zusätzlicher Wasserstoff erzeugt und die katalytische Hochdruckentschwefelung mit den eventuell notwendigen Vorstufen der Metall- und Aromatenentfernung durchgeführt werden. Schwefel- und aschearmes Schweröl bedingt dann kraftwerkseitig nur noch eine relativ einfache Stickstoffoxidbegrenzung und Staubabscheidung.

Die Kohleverflüssigung und Reinigung nach ähnlichen Verfahren scheint wirtschaftlich vorläufig noch zu wenig konkurrenzfähig, weiter fortgeschritten ist die Kohlevergasung.

Als zweites Beispiel sei die Fliessbettverbrennung erwähnt, die vor allem geeignet scheint, Kohle mit grossem Fremdstoffanteil, die vermehrt bei dem grossmechanischen Abbau entsteht, wirtschaftlich zu verwerten.

Erstens kann im Fliessbett eine homogene, nicht zu

hohe Verbrennungstemperatur mit gleichzeitiger Wärmeabfuhr erreicht werden, was die Stickstoffoxidbildung hemmt, zweitens kann im Fließbett ein grosser Teil der Fremdstoffe als Schlacke gebunden werden, ohne dass alle Aschepartikel mit dem Gasstrom mitgehen, drittens kann dem Fließbett Dolomit beigegeben werden, der das entstandene Schwefeldioxid zum grossen Teil schon in der Verbrennungszone bindet, und schliesslich kann das Fließbett unter Druck gefahren werden, was die Möglichkeit gibt, kombinierte Gas- und Dampfturbinenprozesse einzusetzen, die den

Wirkungsgrad der Elektrizitätserzeugung signifikant erhöhen.

Solche radikale Neuentwicklungen bedingen jedoch gewaltige Investitionen und Entwicklungszeiten von mehr als 10 Jahren, bevor eine verbreitete, grosstechnische Anwendung möglich wird. Für die vorläufig zu erstellenden Kohlekraftwerke wird die vorangehend skizzierte Rauchgasbehandlung die beste Alternative sein, wenn aus Umweltschutzgründen Massnahmen zu ergreifen sind, die über eine konventionelle Anlage mit Staubabscheider und Hochkamin hinausgehen.

## Neue Müllverwertungsmethode

M. de Carli\*, Studio d'Ingegneria-Consulenze, Locarno

In allen Teilen der Welt besteht heutzutage in den Städten das dringende Problem der Beseitigung von Müll. Die grossen Agglomerationen der Städte sowie die ständig zunehmende Bevölkerung mit entsprechender Abfallproduktion verursachen eine Konzentration und Erhöhung der Abfallmenge mit besorgniserregenden hygienischen, ökologischen und wirtschaftlichen Folgen.

Die überwachte Deponie, von der Schwierigkeit der richtigen und logischen Lage abgesehen, bedeutet eine ernste Gefahr für eine mögliche Verschmutzung des Bodens sowie des Grundwassers. Dazu kommen Ausdünstung und mögliche Selbstentzündung, welche die Luft verschmutzen und ökologische Störungen verursachen.

Die Anwendung einer Verbrennungsanlage kann diese Probleme lösen, aber nur teilweise, da der Umfang und das Gewicht der Abfälle durch Umwandlung in Asche und Restbestände reduziert wird, diese dann aber trotzdem irgendwo abzulagern sind und trotz allem noch eine ermässigte Gefahr der Bodenverschmutzung darstellen. Zudem muss berücksichtigt werden, dass ein Teil davon durch die Verbrennung in die Atmosphäre gelangt.

Eine Verbrennungsanlage bringt sehr hohe Unterhaltskosten mit sich und zerstört die in den Abfällen enthaltenen Rohmaterialien; diese könnten jedoch teilweise in der Landwirtschaft, Industrie und Tierzucht verwendet werden, und stellen damit einen gewissen Reichtum dar.

Der Wert dieses Rohmaterials ist nicht zu unterschätzen, wenn wir berücksichtigen, dass durchschnittlich auf 100 Tonnen Abfälle entfallen: ca. 30 Tonnen Papier, 30 Tonnen grobe organische Stoffe, 5 Tonnen Eisen, 4 Tonnen Glas, 5 Tonnen Kunststoff und 15 Tonnen feine organische Stoffe.

Wird das Problem von einem ökologischen, hygienischen und ökonomischen Standpunkt aus angefasst, drängt sich die Notwendigkeit auf, ein System anzu-

wenden, welches Gesamtlösungen anbietet, und zwar solche, die weder Hygiene noch Ökologie beeinträchtigen, indem man die Rohmaterialien, die in den Abfällen enthalten sind, wiedergewinnt und sterilisiert, um mit dem Erlös der wiedergewonnenen Rohmaterialien die Unterhaltskosten zu ermässigen.

Heute existieren solche Systeme, welche auf weltweite Aufmerksamkeit stossen. Diese Wiedergewinnungssysteme, welche mit mechanisch automatisierten Mitteln funktionieren, ergeben die Wiedergewinnung von Papier in Form von Papierpaste, von groben organischen Materialien in Form von Tierfuttermitteln, von Eisen, von Kunststoff in Form von Pressballen, von Glas, welches unter Umständen nach Farbe geteilt wird, und endlich von feinen organischen Materialien in Form von Düngemitteln.

Nur ein unbedeutender Teil der Abfälle und insbesondere nur solche, die keine schädlichen Abgase produzieren, werden verbrannt, um damit den nötigen Dampf für den Betrieb der Anlage zu produzieren.

Das Wiedergewinnungsverfahren, das vom Unterzeichneten untersucht worden ist, ist in einen komplett automatischen Prozess eingegliedert, bei welchem das Bedienungspersonal nie mit der Materie in Berührung kommt, bevor diese nicht zum homogenisierten und sterilisierten Endprodukt wird. Alle Trennungs- und Reinigungsverfahren finden in einem komplett abgeschlossenen Kreislauf statt, mit absoluter Kontrolle der Ausdünstung und des Staubes.

Das Verfahren basiert im Grunde genommen auf einfachen Basisprinzipien und der Kombination von volumetrischem Umfang und dem spezifischen Gewicht, zusammen mit einem diesbezüglichen Trennungsverfahren in abgeschlossenen Luft- und Wassertanks.

Das Geheimnis des Erfolges besteht nicht in den Basisprinzipien des Trennungsverfahrens, jedoch in der lebenslangen Erfahrung um das Wissen, wie sich der Müll unter gewissen Umständen verhält und darin, wie solche Faktoren in eine vollintegrierte industrielle Produktion eingebracht werden können.

Neben den ökologischen und sozialen Vorteilen mit

\* Dott. Marco de Carli, Studio d'Ingegneria-Consulenze, CH-6600 Locarno

dem vollständig integrierten Wiedergewinnungssystem sind auch die ökonomischen Aspekte für die Gesellschaft von Bedeutung wie auch die Erhaltung des Reichtums an Rohstoffen. Die wiedergewonnenen Materialien haben einen gewissen wirtschaftlichen Wert und helfen damit, die Kosten der Abfallvernich-

tung niedriger zu halten als bei jedem anderen konventionellen System. In industrialisierten Ländern mit einem hohen Prozentsatz an Papier- und Kunststoffabfällen sind die Kosten durch den Verkauf der wiedergewonnenen Materialien vollständig gedeckt.

## Einsatzgrenzen halogener Kohlenwasserstoffe als Löschmittel

W. A. Lindenmann\*, Brand-Verhütungs-Dienst für Industrie und Gewerbe, Zürich

Halogenierte Kohlenwasserstoffe (Halone<sup>1</sup>) wurden schon vor dem Ersten Weltkrieg zu Löschzwecken eingesetzt und waren bekannt für ihre gute Löschwirkung auf Flammbrände<sup>2</sup>. Der bekannteste Vertreter war Tetrachlorkohlenstoff, der später allerdings wegen seiner Giftigkeit per se und der Bildung noch giftigerer Spaltprodukte während dem Löschvorgang verboten wurde. Auch andere Halone waren in dieser Beziehung nicht über alle Zweifel erhaben. In den letzten Jahren kam es mit der Einführung zweier neuer Verbindungen, dem gasförmigen Bromchloridfluormethan (Halon 1211) und dem ebenfalls gasförmigen Bromtrifluormethan (Halon 1301) zu einer Renaissance dieser Löschmittel.

### Verwendete Verbindungen

Eine Übersicht über die bisher für Löschzwecke verwendeten Halogene zeigt, dass es sich um gasförmige oder flüssige Methan- und Äthanderivate handelt. Praktisch alle enthalten Brom, die neueren Typen gleichzeitig auch Fluor. Jodierte Verbindungen, z. B. Methyljodid, schieden aus preislichen Gründen aus.

Tabelle 1: Kommerziell zu Löschzwecken eingesetzte Halone

Verbindung	Halon-Nummer <sup>1</sup>	Bemerkungen
CCl <sub>4</sub>	104	schon um 1900 eingesetzt
CH <sub>3</sub> Br	1001	ca. 1930 eingesetzt
CH <sub>2</sub> BrCl	1011	ab ca. 1940 eingesetzt
CF <sub>2</sub> ClBr	1211	ab ca. 1950 eingesetzt
CF <sub>3</sub> Br	1301	ab ca. 1950 eingesetzt
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	2402	ab ca. 1950 eingesetzt, toxische Bedenken

### Wirkungsweise der Halone

Die Wirkung der herkömmlichen Löschmittel beruht entweder darauf, dass sie dem Brandherd Energie ent-

ziehen oder den Kontakt zwischen Brennstoff und Sauerstoff verhindern. Bei den Halonen findet hingegen ein Eingriff in die Verbrennungsreaktion statt, d. h. die in der Verbrennungszone vorhandenen Radikale werden abgesättigt, die Kettenreaktion unterbrochen. Dies bedeutet, dass die Halone zuerst aufgespalten werden müssen. Diese Aufspaltung führt aber nachgewiesenermassen zu toxischen und korrosiven Folgeprodukten. Die Spaltung wird durch die in der Flamme herrschenden Temperaturen bewirkt, aber auch heisse Metalloberflächen und Glutbrände<sup>2</sup> fördern die Bildung dieser unerwünschten Produkte.

### Preis-/Leistungsvergleich

Um einen Kubikmeter Raumvolumen zu schützen bzw. einen Kubikmeter Flammvolumen auszulöschen, muss rund ½ kg Halon eingesetzt werden. Ein Preis-/Leistungsvergleich mit Kohlensäure z. B. würde einen Faktor fünf zugunsten der letzteren ergeben. Dieses Verhältnis verbessert sich etwas, wenn die Gesamtkosten des Löschsystems berücksichtigt werden (kleinere Drucke erforderlich für Halone).

### Evaluierung der Halone

Aufgrund ihres Preises sind Halone als Löschmittel besonders dort angezeigt, wo es um den Schutz wertvoller Einrichtungen (Elektronik) und/oder den Schutz des Menschen geht. Sehen wir von der Anwendung in Handfeuerlöschern ab (in der Schweiz nur bis 2 Liter Inhalt zugelassen), so müssen bei Löschanlagen – die heute mehrere Tonnen Halone enthalten können – vorweg die folgenden Punkte berücksichtigt werden:

- Art des zu erwartenden Brandes (Brandstoff/zeitlicher Ablauf),
- Gefährdung menschlichen Lebens durch den Brand, das Löschmittel oder Zersetzungsprodukte,
- Korrosion an zu schützenden Gütern,
- Möglichkeit und Kosten von Fehlauflösungen,
- Alternative Schutzkonzepte.

Die Auslegung der Anlage sollte nach anerkannten Grundsätzen erfolgen, z. B. dem National Fire Protection Association Standard (USA).

### Abklärung noch hängiger Fragen

Die heute zur Verfügung stehenden Unterlagen erlauben es nicht, in allen Fällen eine optimale Lösung zu treffen. In der Schweiz wurde deshalb eine Interessen-

\* Dr. W. A. Lindenmann, Brand-Verhütungs-Dienst für Industrie und Gewerbe, Nüscherstrasse 45, CH-8001 Zürich

<sup>1</sup> Begriff «Halone» durch U.S. Army Corps of Engineers eingeführt.

1. Ziffer: Anzahl Kohlenstoffatome

2. Ziffer: Anzahl Fluoratome

3. Ziffer: Anzahl Chloratome

4. Ziffer: Anzahl Bromatome

5. Ziffer: Anzahl Jodatome

<sup>2</sup> In der Praxis werden unterschieden: Flammbrände (Flüssigkeiten, Wachse, Thermoplasten, Gase), Glutbrände (im allgemeinen feste nichtschmelzbare Stoffe) und Brände von Metallen.

gemeinschaft ins Leben gerufen, die den Zweck hat, die fehlenden Grundlagen zu beschaffen. Insbesondere sollen in der Schweiz Antworten auf folgende Fragen gefunden werden:

- Wie empfindlich reagieren verschiedene Güter auf die bei bestimmten Bränden im Zusammenwirken mit Halonen entstehenden Spaltprodukte?
- Wie weit darf sich ein bestimmter Brand entwickeln, damit noch eine erfolgversprechende Löschung mit Halonen ohne Sekundärschäden gewährleistet ist?

- Welche Anforderungen sind an ein kombiniertes Brandmelde/Löschsystem zu stellen, damit die erforderliche Löschmittelkonzentration im richtigen Zeitpunkt erreicht wird?

Im Ausland werden gegenwärtig Arbeiten ausgeführt, um die löschwirksamen Konzentrationen genauer zu bestimmen und solche, die den Schutz elektronischer Datenverarbeitungsanlagen mittels Halonen näher untersuchen sollen.

## Charakteristika und Problematik des Geschäfts mit chemischen Zwischenprodukten

P. Walther \*, Lonza AG, Basel

Wir betrachten chemische Zwischenprodukte als Substanzen, welche von der spezialisierten chemischen Industrie chemisch weiterverarbeitet werden. Deshalb kann der Abnehmer die wirtschaftliche Situation des Produzenten abschätzen und ist zudem auf dessen anwendungstechnische Hilfe nicht angewiesen. Damit fehlt dem Lieferanten auch ein wichtiges Instrument zur Beschaffung von Informationen, die er als Entscheidungsgrundlage für seine eigene weitere Entwicklungstätigkeit benötigt. Meistens verfügt er auch über die Spezialisten nicht, die in all den Sektoren zu Hause sind, in welche seine Zwischenprodukte eingehen. Informationen auf anderen Wegen zu erhalten ist schwierig. So besteht die Gefahr, dass die Entwicklung von Zwischenprodukten derjenigen von Wirksubstanzen zeitlich nicht zu folgen vermag. Deshalb muss der Produzent von Zwischenprodukten einerseits versu-

chen, mit Schwergewicht zu arbeiten und andererseits doch genügend «Eisen im Feuer» zu haben, um das Risiko erträglich zu halten. Um so mehr, als dass er den Markt bzw. Bedarf seiner Erzeugnisse kaum beeinflussen kann.

Erfolgschancen hat er nur dann, wenn er:

- sich in unit processes spezialisiert und dort Pionierarbeit leistet,
- sich spezielles Know-how im Umgang mit heiklen Substanzen und Reaktionen aneignet,
- sich nicht mit «Feld-, Wald- und Wiesenreaktionen» allein beschäftigt,
- internationale Bedeutung erlangt und international wettbewerbsfähig ist,
- sich auf eine breite, leistungsfähige Infrastruktur im weitesten Sinne stützen kann.

Der Produzent von chemischen Zwischenprodukten muss also nicht auf Anwendungsgebiete, sondern auf Technologie spezialisiert sein!

\* Dr. P. Walther, Leiter der Sparte Organische Chemie, Lonza AG, Postfach, CH-4002 Basel

## Post-College Education for the Petroleum Processing and Chemical Industries in the Arab World

M. Sallaly \*, Cairo University, Egypt

### Introduction

The last few years have witnessed the transfer of the world petroleum gravity-centre to the Middle East. "There is a new King" in the world of oil, says the Editor of Hydrocarbon Processing in its July 1976 issue; "the King reigns in the Middle East ... and will reign for many years to come. Long live the King!"

The above statement is a most realistic one if we consider that the OAPEC (Organization of Arab Petroleum Exporting Countries) members possess about 60% of the proven world oil reserves, contribute with a share of approximately 40% to the world oil

production (excluding the socialist block) and benefit from the advantage of a considerable yearly cash inflow (57.7 Billion U. S. Dollars) and impressive, rapidly growing financial reserves (35 Billion U. S. Dollars)\*. Contrasting with this unchallenged leading position with respect to natural petroleum resources, the oil processing industry is still modest with its tiny 3% share of the World refining capacity. This unbalanced situation will no doubt lead to an ever increasing investment in new, rapidly growing processing facilities. Requirements for such an expansion are purchase of hardware, import of technology and build up of the

\* Prof. Dr. Mohy Sallaly, Faculty of Engineering, Cairo University, Cairo, Egypt

\* Status in 1975.

operating personnel. As far as our needs for specialized graduates, technicians and skilled labour for the oil processing industry are concerned, a balanced and well thought plan on the Arab World scale must be conceived and implemented.

Human capital growth and conservation through education and training is a most challenging and important task that must, inevitably, be included in any integral economic growth plan. We have, however, experienced that some employers in the petroleum and chemical industries underestimate the profitability of human capital growth by means of continuing investment in on-the-job training, refreshing courses and knowledge updating sessions attendance of their personnel. Yet, it has been proven that expenses incurred by industry for training and education of employees, especially those showing outstanding talents, capabilities and potentialities is more than rewarding, as it compensates for the natural depreciation of their knowledge capital and for the finite length of their working life.

We shall try, in the following, to give and explain our views on educational and training systems, pointing out the basic guidelines which should be taken into consideration for our future trends in college and post college personnel formation.

#### *Complementarity of College and Industry in the field of education*

The best utilization by Industry of human capital can be attained:

1. Through providing adequate knowledge and ascertaining sound proficiency of employees joining the working team.
2. Through maintaining, actualizing and increasing the acquired knowledge account during the entire activity period.

For graduate level staff members, the first goal is our colleges' concern, while the second one has to be secured by the systematic organization of on-the-job training and continuing education programmes. Let us confine and limit our thoughts to the specialized field of chemical engineering in which we are particularly interested and try to give an outline of the complementary tasks of College and Industry as far as education is concerned.

#### *The dilemma of college curricula requirements*

As planners and executors of college education in the field of chemical engineering, we are facing the most difficult task of squeezing the teaching of the entire scope of knowledge needed by a graduate chemical engineer, to comply with future professional requirements, into the limited time available, i.e. four years and thirty hours per week, disregarding the preparatory year as a complement to secondary education. Indeed we feel, as teachers, that the students' time schedule is heavily overloaded with lecture and exercise sessions to cover all subjects we think are essential for an adequate graduate profile. Topics deemed needed for a chemical engineering college formation cover *applied physics and mathematics, chemistry, technology, economics and social sciences*. The challenging demand of a complete well balanced curriculum, taking into consideration the limited time factor, can only be resolved through a deliberate well thought choice of what must be necessarily included into and what can be left out from the college curriculum.

From the educational point of view, we know that math, physics and chemistry can only be learned with adequate proficiency during the teens and twens of any student's age. We all, however, learn to optimize and weigh viabilities with age, whereby aptitudes to handle and deal with people are much more of a talent than an acquired attitude.

It is therefore a sound and well founded decision to concentrate in chemical engineering course curricula on *mathematics, physics, chemistry and technology* leaving for employers the task of complementing their employees' profile in the fields of *economics and social sciences*.

#### *Essence and goals of C.E. (Continuing Education) and O.J.T. (on-the-job training)*

We have established that a graduate chemical engineer who is stepping out of college to step into his professional activity is still in need to complement his academic profile and get acquainted with economic ways of thought as well as with the art to deal with people. Furthermore we must be aware of his initial knowledge potential suffering depreciation over the activity period of his entire career because of two factors:

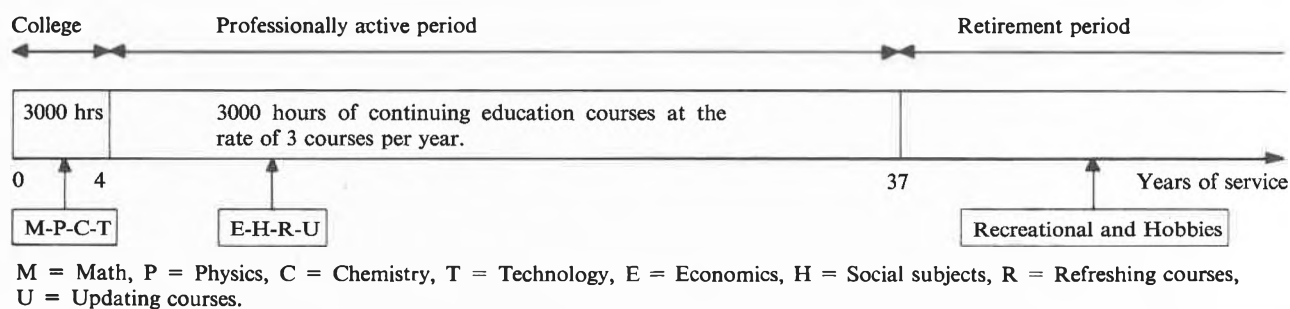


Fig. 1: Lifetime ideal educational plan for the chemical engineer.

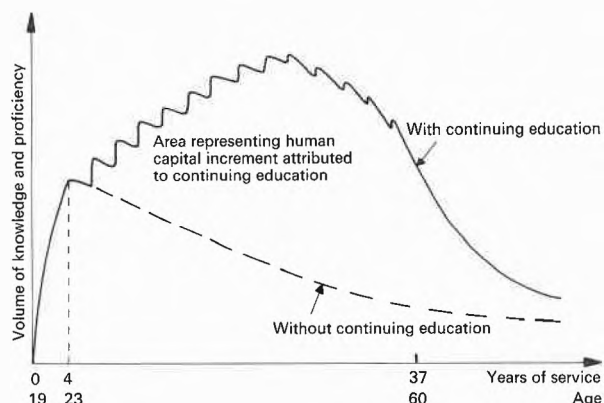


Fig. 2: Knowledge and proficiency variation with age.

a) the first being the progressive outdateding and obsolescence of theories and techniques,  
 b) the second being the metabolic ageing and decay with time of thinking ability and brain activity centres. Employers should and even must, in an effort to take maximum advantage of their human assets, provide remedies to both processes.

Institutions concerned with post university chemical engineering education have tailored three types of courses to help out employers in general and industry in particular solve their educational and training problems:

1. New to the graduate unknown topics covering *economics* and *social sciences* often labelled under the unique heading of *management sciences*.
2. Refreshing or reminder courses, taking over previously learned but partly forgotten basic scientific subjects and methods.
3. New developments of old techniques, new processes replacing obsolete ones, modern theories, methods and ways of thought, in brief latest landmarks of progressing sciences and technology.

It is worthwhile mentioning that college and continuing education are equivalent volume- and timewise.

#### *Other knowledge feeding streams; components of the learning process beyond college education*

We admitted that, following college education, any growth of professional knowledge inventory and proficiency in any of the fields of science and technology is only possible if the human brain is fed with the corresponding type and quantity of information, at the appropriate rate and according to a mode adapted to his perception and learning abilities. O. J. T. and C. E. belong to the most important knowledge feeding processes and are inflow streams whose momentum is generated with the aid of instructors, whereas self-education, practicing one's profession and teaching are inflow streams whose momentum is auto-generated by the learning person itself.

#### *Balance of knowledge in a human brain*

For any college graduate in general and for a chemical

engineer in particular, knowledge and proficiency can, over his active life period, increase as a result of mentioned ingoing feed streams and suffer depletion as a result of ageing and obsolescence. The net available knowledge inventory at any precise moment of his life is the resultant of a balance between ingoing and outgoing streams, taking into consideration any sources (creation) and sinks (forgetfulness) inherent to the brain's nature and activity.

#### *Conclusion*

Despite the several boosting educational inputs which a college graduate receives to compensate knowledge depletion during his career, a gradual decline of his brain capabilities is usually observed. We happen to know, however, outstanding personalities who maintain a remarkable proficiency, an amazing clarity of thought and an outstanding consultancy status in the field of their brilliant career.

We may, therefore, point out a last note of optimism and state that conservation of our faculties as thinkers throughout the years which follow the usual age of maximum proficiency (mid forties), can hopefully become reality; following factors contribute significantly to the prevention of the normally observed proficiency decline with age:

1. An impressive and outstanding initial physical and mental potential.
2. A favourable climate and environment both physical and psychological.
3. The concentration of efforts on a specialized domain and avoidance of potential scattering.
4. A true motivation.

A mixture of gifts, character features, circumstances and destiny elements are thus the most relevant factors for an outstanding performance of few ageing graduates who continue to offer their most valuable contribution to the progress of science and technology and exhibit proficient brain activities throughout the late autumn days of their lives.

The thoughts and ideas given above reflect an engineering point of view on human brain skill variation with age. We admit, however, that individuals' behaviour and response to the educational and environmental stimuli is most difficult to equate. A better understanding of such a complex subject can be sought in the complementary opinion of those who deal with the physical and psychological aspects of man, i. e. those pertaining to the medical profession.

#### *References*

- 1 J. Villermaux et P. Le Goff: La formation des ingénieurs de génie chimique. L'Ingénieur des Industries Chimiques (Nancy), January 1972.
- 2 P. Le Goff: La Science des Procédés de Transformation de la Matière. Annales des Mines, May 1976.
- 3 A. Bondi: Risks and Rewards of Engineering Careers. Chem. Eng. Progr., May 1976.
- 4 P. Le Goff: A mathematical model of scientific knowledge. To be published.

*Der Schweizerische Chemiker-Verband, die Redaktion und der Verlag der CHIMIA/Chemie-Report schliessen sich den Glückwünschen der Doktoranden und Freunden von Herrn Prof. Dr. A. Guyer herzlich an.*

### Einweihung des Seenforschungslaboratoriums der EAWAG/ETH in Kastanienbaum

Am 2. Juni 1977 wurde im Beisein zahlreicher Vertreter aus eidgenössischen, kantonalen und kommunalen Behörden das neue Seenforschungslaboratorium der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) offiziell seiner Bestimmung übergeben. Das bereits am 15. Oktober 1976 in Betrieb genommene Gebäude umfasst in seiner vorläufig 1. Bauetappe die Laboratorien und notwendigen Büros der Gruppe für multidisziplinäre limnologische Forschung, der fischereiwissenschaftlichen und der limnologischen Abteilung, dazu die Laborleitung, das Sekretariat und die Sammlung sowie eine Bibliothek und eine Cafeteria (beide als Provisorien), ferner Spezialräume wie Brut- und Aufzuchtanlage, Klima- und Kühlräume, technisches Labor und Werkstatt. In dem rückwärtigen unterirdischen Gebäudeteil sind alle dazu notwendigen Installationsräume untergebracht. Im weitem sind noch verschiedene Aussenanlagen wie Rundtröge, Aufzuchtgräben u. a. für die Fischereiabteilung erstellt worden. Das für das Laboratorium wichtigste Medium Seewasser wird durch eine ca. 600 m lange Kunststoffleitung aus ca. 40 m Tiefe mit Pumpen angesaugt. Das dazu nötige Seewasserpumpwerk wurde zusammen mit einer ARA-Pumpstation der Gemeinde Horw in einem unterirdischen Gebäude erstellt.



Seenforschungslaboratorium der EAWAG/ETH 1977 mit Neubau (links) «Hydrobiologischem Laboratorium» (Mitte) und «Seeheim» (rechts).

Wie der Direktor der EAWAG, Prof. Dr. *Werner Stumm*, in seiner Begrüssungsansprache betonte, steht die Forschung und Lehre über das Verhalten von Seen-Ökosystemen, insbesondere die Erfassung deren physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse im Vordergrund. Daneben obliegt dem Laboratorium die Durchführung fischereiwissenschaftlicher Arbeiten (Physiologie der Fische, Fischkrankheiten, Populationsdynamik, fische-reiche Nutzung und Bewirtschaftung der Seen). Die in Kastanienbaum erarbeiteten Daten sollen Bund und Kantonen bei der Planung von Gewässerschutzmassnahmen und bei der Erstellung

von Gesetzen und Verordnungen die nötigen Entscheidungsalternativen vermitteln.

Als Vertreter des Kantons Luzern sprach Dr. *Anton Muheim*, der in einem kurzen Rückblick die Entstehung des Seenforschungslaboratoriums aufzeichnete. Bereits im Jahre 1916 wurde auf Initiative des Naturkundeforschers an der Kantonsschule Luzern, Dr. *Hans Bachmann*, das Laboratorium für hydrobiologische Studien errichtet, welches 1960 schenkungsweise an die ETH überging.

Als Vertreter des Bundes umriss Bundesrat *Hans Hürlimann* in seiner Ansprache die nationale Bedeutung des Gewässerschutzes und stellte fest, dass mit der Forschung nach neuen technischen Errungenschaften die Leistung zum Schutze unserer Umwelt Hand in Hand gehen müsse. mü

### Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie 97. Generalversammlung vom 24. Juni 1977 in Luzern

Unter der Leitung ihres Präsidenten Dr. Alfred Hartmann, Vizepräsident und Delegierter des Verwaltungsrates der F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel, wurden an der Generalversammlung vom 24. Juni die üblichen Geschäfte erledigt.

Der Präsident umschrieb in seiner Ansprache die Bedingungen, die es der schweizerischen Wirtschaft und somit auch der chemischen Industrie ermöglichen sollen, sich im internationalen Konkurrenzkampf zu behaupten. Wir zitieren einige besonders gewichtige Sätze des Industriellen:

«Gute Überlebenschancen besitzt nur derjenige, der innovationsfreudig genug und bereit ist, sich auf die veränderte Wirtschaftslage umzustellen. Dabei geht es zunächst um die Förderung von Forschung und Entwicklung, die die Voraussetzung für jeden technologischen Fortschritt bilden. Sie verbessern die Aussichten für einen möglichst hohen Innovationsgrad und damit auch für einen grösseren Ertrag. Die Schweizer Industrie besitzt eine hohe Wertschöpfungsquote. Diese beruht aber grundsätzlich auf zwei Faktoren: Investitionskapital und Wissen. Diese beiden Faktoren besitzen wir glücklicherweise in unserem Land und vor allem auch in unserer chemischen Industrie in relativ hohem Masse.»

«Als eigentlichen Motor der konjunkturellen Entwicklung haben sich immer wieder die Kapitalbildung und die hohen Investitionen der Industrie erwiesen. Es liegt somit im ureigensten Interesse unserer Volkswirtschaft und aller ihrer Glieder, wenn der private Unternehmer Erträge erwirtschaften kann, um forschen, entwickeln und investieren zu können. Davon lebt nicht nur das Unternehmen selbst, sondern die ganze Volkswirtschaft, vorab seine Arbeitnehmer in Form gesicherter Arbeitsplätze und besserer Sozialleistungen.»

Über staatliche Hilfsmassnahmen zur Überwindung der Rezession äusserte sich Dr. Hartmann:

«Einem strategischen Grundsatz entsprechend sollte der Staat seine Aufgaben vermehrt darauf konzentrieren, die im Gang befindlichen Strukturänderungen und damit zukunftsorientierte Industrien zu fördern. Dies soll aber nicht durch finanzielle Beihilfen geschehen, sondern durch die Schaffung von Rahmenbedingungen, die wegen unserer schlechteren Standortbedingungen mindestens ebenso gut sind wie diejenigen des Auslandes. Macht man die Spiesse gleich lang wie diejenigen unserer ausländischen Konkurrenz, dann wird sich unsere Industrie, nicht zuletzt die chemische, durchaus zu behaupten wissen. Mehr brauchen und wollen wir nicht.»

In kompetenten Ausführungen äusserte sich *Pierre-Bernard Cousté*, Vice-Präsident du Parlement Européen, über das Thema *Les codes de conduire en élaboration pour les sociétés multinationales*.

Leider können wir auf die Ausführungen nicht näher eintreten, verweisen aber Interessenten auf Betrachtungen über das Referat in der NZZ.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neues Mitglied

Dr. *Wolfgang Kläui*, c/o Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

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

## Chronik

### Prof. Dr. Tadeus Reichstein zum 80. Geburtstag

In beneidenswerter geistiger und körperlicher Frische kann Prof. Dr. *T. Reichstein* am 20. Juli 1977 seinen 80. Geburtstag feiern. Nach einer während Jahrzehnten fruchtbaren chemischen Forschungstätigkeit, die durch die Marksteine Aromastoffe des gerösteten Kaffees, Totalsynthese von Vitamin C, Isolierung und Konstitutionsermittlung der Nebennierenrindenhormone, der herzaktiven Glykoside verwandter Pflanzenstoffe – sie ist durch die Verleihung von zahlreichen Preisen und Ehrungen öffentlich anerkannt worden – hat sich der Jubilar im letzten Jahrzehnt vor allem der *scientia amabilis*, der Botanik, zugewandt. Auch auf diesem Gebiete hat er sich durch Publikationen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften einen Namen geschaffen. Es ist ein hervorsteckender Wesenszug von Prof. Reichstein, dass er alles, was er in Angriff nimmt, mit wissenschaftlicher Gründlichkeit und Intensität zur Ausführung bringt. Halbheiten und zweifelhafte Befunde aus zweiter Hand werden nicht akzeptiert, sondern wenn immer möglich persönlich nachgeprüft. So unternimmt er immer noch ausgedehnte Reisen ins Ausland, um auch in unwirtlichen Gebieten den Standort einer bestimmten Pflanze selbst feststellen zu können. Dass er diese Exkursionen selber organisiert und sich nicht einer geführten Gruppenreise des Massentourismus anschliesst, ist selbstverständlich. Die Art, wie Prof. Reichstein seinen dritten Lebensabschnitt bewusst vorbereitet hat und gestaltet, kann allen jüngeren nur Vorbild sein. Darum wünschen Kollegen und Freunde ihm auch für die kommenden Jahre von Herzen alles Gute.

Eine ausführliche Würdigung des Jubilars haben wir in der August-Nummer 1967 der CHIMIA, Seite 432, gebracht.

*Ch. Tamm*

### Prof. Dr. Oskar Jeger zum 60. Geburtstag

Am 24. Juli 1977 feiert Professor *Oskar Jeger* seinen 60. Geburtstag. Er wurde in Lemberg (Österreich) geboren und verbrachte die Jugendjahre in seiner polnischen Heimat. 1935 erwarb er in Lwow das Maturitätszeugnis und übersiedelte anschliessend in die Schweiz. An der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich studierte er in den Jahren 1936–1940 Chemie an der Abteilung IV und promovierte 1943 bei Prof. *L. Ruzicka* mit der Arbeit «Beitrag zur Kenntnis der Triterpene von Typus des  $\beta$ -Amyrins». Dies war der Beginn einer langjährigen und sehr fruchtbaren Zusammenarbeit mit dem von ihm stets hochverehrten Lehrer, die bis zu dessen Rücktritt dauerte. Schon während seiner Doktorandenzeit hielt Prof. Jeger Vorlesungen über Organische Chemie am Hochschullager für polnische Internierte in Winterthur. Er habilitierte sich 1950 und wurde 1956 zum Titularprofessor, 1957 zum ausserordentlichen und 1965 zum



*Prof. Dr. O. Jeger*

ordentlichen Professor befördert. Wie bereits in den Jahren 1967–1968 amtet er seit 1973 umsichtig als Vorsteher des Laboratoriums für Organische Chemie der ETHZ.

Jahrelang galt das Hauptinteresse von Prof. Jeger den Tri- und Diterpenen. Aus der imposant breiten Palette komplexer Strukturen, die unter seiner Leitung noch vor dem Advent der modernen Instrumentalanalyse nach klassisch chemischen Methoden einwandfrei bestimmt wurden, verdient jene des Lanosterins, in scharfer internationaler Konkurrenz ermittelt, besonders hervorgehoben zu werden. Die Ableitung der Struktur dieses neuartigen Triterpens erwies sich als fundamental für das Verständnis der Entstehung von Sterinen und Steroiden. Darüber hinaus bildete das von der empirischen Isoprenregel abweichende Gerüst dieser Verbindung den Anstoss für die biogenetische Isoprenregel. Als Ausweitung zu den Terpenarbeiten beschäftigte sich Prof. Jeger auch mit der Strukturaufklärung weiterer, polyfunktioneller Naturstoffe; darunter waren Alkaloide insbesondere der Veratrum-Gruppe und Limonin, der Bitterstoff aus Citronenkernen. Im Zusammenhang mit Versuchen zur Synthese von Aldosteron wurden vor ca. 20 Jahren in seiner Gruppe die damals aufsehenerregenden Methoden zur Funktionalisierung von nicht aktivierten Kohlenstoffatomen entwickelt, wobei sich die direkte Einführung einer Sauerstoff-Funktion an die quaternäre Methylgruppe C(18) im intakten Steroidgerüst mittels Bleitetraacetat als besonders wertvoll erwies. Die Mitte der fünfziger Jahre am Beispiel des Santonins in Angriff genommenen, später durch Einbezug vieler Steroidsubstrate ausgeweiteten Arbeiten über lichtinduzierte Umwandlungen von Carbonylverbindungen, haben markant zur Neubelebung der organischen Photochemie beigetragen. Sein Interesse an präparativ anwendbaren photochemischen Prozessen hat seither nicht nachgelassen und die Suche nach neuartigen Umsetzungen bildet auch in jüngster Zeit sein wissenschaftliches Hauptanliegen.

Als Lehrer und Forscher harte Anforderungen an sich selbst stellend, als Mann der Taten und nicht der leeren Worte, hat Prof. Jeger mit vollem Einsatz, aber auch mit menschlichem Mitempfinden es stets verstanden, seine Schüler für die Chemie zu begeistern und sie zu verantwortungsbewussten Wissenschaftlern zu erziehen. Aus der bemerkenswert grossen Zahl der Ehemaligen sind viele in leitenden Stellungen der Industrie und an akademischen Institutionen tätig. Über seine eigene Arbeitsgruppe hinaus ist ihm das Wohl der «grossen Familie» des Laboratoriums für Organische Chemie, der Abteilung sowie der gesamten Schule ein aufrichtiges Anliegen, wofür er im Dienste der Sache uneigennützig viel Zeit und Kraft einsetzt.

Freunde, Mitarbeiter, Kollegen und Ehemalige, sie alle wünschen dem Jubilar weiterhin Freude, Genugtuung und Anerkennung bei seiner weiteren Tätigkeit.

*C. G.*

## Veranstaltungen

### Inland

#### Fachtagungen anlässlich der INELTEC 77

Im Rahmen der *Ineltec 77*, Fachmesse für industrielle Elektronik und Elektrotechnik, welche vom 6. bis 10. September 1977 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfindet, werden zwei aktuelle Fachtagungen durchgeführt.

Die erste steht unter dem Patronat des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätswerke (VSE) und behandelt das Thema: «*Modulare Systeme der Steuerungs-, Regelungs- und Automatisierungstechnik*». Als Veranstalter zeichnen der Schweizerische Elektrotechnische Verein (SEV), die Schweizerische Gesellschaft für Automatik (SGA) und das Sekretariat der Ineltec. In drei halbtägigen Sitzungen wird am 6. September (nachmittags ab 14.00 Uhr) und am 7. September (morgens ab 09.00 Uhr und nachmittags ab 14.00 Uhr) über Strukturen und Konzepte, Methoden und Zukunftstrends sowie über Anwendungen und Erfahrungen im Zusammenhang mit komplexen Steuer- und Regelsystemen referiert. Als Tagungs- und Diskussionsleiter konnten Prof. Dr. R. Zwicky, ETH Zürich, Dr. E. Kowalski, Schaffhausen, und H. von Tolnai, Aarau, gewonnen werden.

Als Veranstalter der zweiten Fachtagung zum Thema «*Marketing auf dem Gebiete der industriellen Elektronik und Elektrotechnik*» zeichnet der Schweizer Automatik Pool (SAP). Unter der Leitung von Prof. Dr. H. Weinhold-Stünzi, Direktor des Forschungsinstitutes für Absatz und Handel, St. Gallen, hat diese am 8. September (ab 09.00 Uhr) durchgeführte Tagung zum Ziel, dem Management der Elektronik-Firmen im weiteren Sinne Möglichkeiten eines systematischen Marketings aufzuzeigen. Neben den führenden Leuten aus Verkauf und Marketing sollen auch die Verantwortlichen der Unternehmungsleitung, die Entwicklungs-, Produktions- und Forschungschefs angesprochen werden.

Beide Fachtagungen finden im Kongressraum «Wien» der Schweizer Mustermesse (Gebäude A, 1. Stock, Zugang aus der Messehalle 2) statt und bilden eine wertvolle Ergänzung zur Fachmesse, für die sich bis Ende Mai über 700 Aussteller mit Erzeugnissen von rund 1850 Lieferwerken aus 25 Ländern angemeldet haben. Detaillierte Programme sind beim Messesekretariat Ineltec, Postfach, CH-4021 Basel, erhältlich.

### Ausland

#### New processes of waste water treatment and recovery

A major international symposium, organised jointly by the Water and Environment Group of the Society of Chemical Industry and the Environment Group of The Chemical Society of London, will be held in London, England in 1977. The event will be over 3 days, papers being presented during 6–8 September, and will be held in the new Lecture Theatre of the Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London, which is equipped with all modern facilities.

Further information will be available from Dr. D.H. Sharp, General Secretary, Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London, SW1X 8PS, England.

## Buchbesprechungen

#### Analytical Aspects of Mercury and Other Heavy Metals in the Environment

Edited by R. W. Frei and O. Hutzinger. Series: Current Topics in Environmental and Toxicological Chemistry. VII + 196 pages. Gordon and Breach Science Publishers Ltd., London 1975. Bound £ 8.50.

Das vorliegende Werk ist der erste Band einer Serie, in welcher Arbeiten nachgedruckt werden, die in zwei Zeitschriften über Umweltanalytik aus dem gleichen Verlag bereits publiziert worden sind. Es fragt sich, ob auf diese etwas billige Produktionsart wissenschaftlicher Literatur ein Bedürfnis der Leserschaft erfüllt wird, oder ob der Plan für diese Reihe nicht vielmehr vorwiegend geschäftlichen Überlegungen entsprungen ist. Wären im Band ausschliesslich Übersichtsarbeiten über einen einigermaßen geschlossenen Problembereich enthalten, dann wäre er sicher für manchen Forscher nützlich, für den Haltung und Lektüre der Originalzeitschrift zu weit führen würde. Dies ist leider nur sehr beschränkt der Fall. Die 5 Arbeiten über Quecksilber sind alle sehr lesenswert, sie geben jedoch nicht einen Überblick über sämtliche wichtigen Aspekte der Quecksilberkontamination. So wird zum Beispiel das wichtige Problem von Quecksilber in Fischen nur ganz am Rande erwähnt. Noch deutlicher zeigt sich dieser Mangel bei 2 Arbeiten über Blei, die wegen ihrer sehr spezialisierten Problemstellung zwar für den Fachmann wichtig, für den allgemein interessierten Analytiker aber von geringer Bedeutung sind. Die weiteren 3 Arbeiten über Spurenelementbestimmungen mit speziellen Techniken der Atomabsorptions-Spektroskopie sind wertvolle Originalbeiträge, die ihren richtigen Platz eindeutig in Zeitschriften haben. Der letzte Beitrag über Neutronen-Aktivierungsanalyse hingegen hat den Charakter eines Lehrbuchartikels. Es ist zu hoffen, dass in den folgenden Bänden Sinn und Zweck der Reihe durch eine vorläufig noch fehlende, klare Linie in der Auswahl der Arbeiten deutlich wird.

Ch. Schlatter

#### Einführung in die Makromolekulare Chemie

Von H. Batzer und F. Lohse. IX + 303 Seiten. Hüthig + Wepf Verlag, Basel/Heidelberg 1976. Gebunden sFr. 72.–.

Die vorliegende, verbesserte und erweiterte Neuauflage der «Einführung in die makromolekulare Chemie» ist in vier grössere Abschnitte eingeteilt.

In einer allgemeinen Einführung werden dem Leser die Begriffe «Makromolekulare Chemie» und organische Makromoleküle erläutert und dabei Vergleiche mit der niedermolekularen Chemie gezogen. In sehr übersichtlicher Form werden Aufbauprinzipien und die damit verbundenen chemischen und physikalischen Eigenschaften von Makromolekülen beschrieben und tabellarisch illustriert. Eine kleine Enzyklopädie der wichtigsten Begriffe der Kunststoffchemie sowie eine Tabelle mit internationalen Kurzbezeichnungen von Kunststoffen schliessen die Einführung ab. Der zweite Abschnitt behandelt die Synthese und Isolierung von makromolekularen Verbindungen. In einem ersten Teil werden die wichtigsten Reaktionsarten zur Bildung von Makropolymeren wie Polykondensationen, Polyadditionen und Polymerisationen besprochen. Der Leser profitiert dabei von der grossen industriellen Erfahrung der Autoren und wird nicht durch langatmige mathematische Abhandlungen hingehalten. Zahlreiche technisch und industriell interessante Beispiele bereichern die einzelnen Kapitel. Im zweiten Teil werden makromolekulare Naturstoffe übersichtlich dargestellt, in einem synthetischen Kapitel Umsetzungsmöglichkeiten an Makromolekülen diskutiert. Im dritten Abschnitt geht es um die Charakterisierung und Identifizierung von Makromolekülen in Lösung. Zuerst wird der eigentliche Lösungsvorgang bei Polymeren untersucht, und in einem ausführlichen Tabellenwerk werden die Lösungsmittel aufgeführt, in denen sich die verschiedensten wichtigen Polymeren zu lösen vermögen. In zwei weiteren Kapiteln wird der Leser mit der experimentellen Ermittlung sowie mit den Berechnungsmöglichkeiten von Molekulargewichten makromolekularer Substanzen, deren Mittelwertbildung und Verteilungsfunktion vertraut gemacht. Die physikalischen Methoden zur Charakterisierung von Makromolekülen in Lösung folgen im vierten Kapitel. Dazu gehören chromatographische, osmometrische und viskosimetrische Verfahren sowie diejenigen der Ultrazentrifuge und Lichtstreuung.

Leider vermisst man an dieser Stelle die spektroskopischen Methoden, welche heute sehr wichtige Strukturinformationen geben können. Im letzten Kapitel folgen dann noch die chemischen Charakterisierungsmöglichkeiten, wie der chemische Abbau von Makromolekülen, polymeranaloge Umsetzungen, Endgruppenbestimmungen und Elementaranalysen. Im letzten Abschnitt des Buches werden physikalische Eigenschaften von makromolekularen Stoffen und die damit zusammenhängenden Verarbeitungsmöglichkeiten behandelt. In einer allgemeinen Betrachtung (1. Teil) wird anhand von ausgewählten Beispielen gezeigt, welche Faktoren die Eigenschaften von Kunststoffen beeinflussen. In drei weiteren Kapiteln werden linearmakromolekulare Substanzen, vernetzte Polymerisate und Verbundstoffe genauer erläutert. Die technischen Verarbeitungsmethoden von Kunststoffen folgen in einem zweiten Teil. Diese sind vielfältigster Natur und hängen sehr wesentlich von den physikalischen Eigenschaften der Polymerisate ab. Wie man zur Kenntnis von diesen physikalischen und technischen Eigenschaften der Kunststoffe und Formkörper gelangt, zeigen die verschiedenen Prüfungsmöglichkeiten im dritten Teil. Dazu gehören calorische und mechanische Daten, sowie optische Untersuchungen und elektrische Messungen. Im Anhang findet man ein Register mit Handelsnamen von Kunststoffen, deren Zusammensetzung und Herstellerfirmen sowie ein Verzeichnis wichtiger Handbücher zur Thematik der Polymerchemie. Ein ausführliches Sachwortregister rundet die Qualität des Buches ab.

Zusammenfassend handelt es sich um eine sehr übersichtliche und leichtverständliche Einführung in das Gebiet der Polymerchemie, wobei erfreulich viele Querverbindungen zur Praxis geknüpft werden. Das Buch kann jedem Chemiestudenten, Chemieingenieur und Chemiker sehr empfohlen werden, der sich möglichst rasch und umfassend in das Gebiet der makromolekularen Chemie einarbeiten will. Es kann aber auch als Nachschlagewerk grosse Dienste leisten. *M. Slongo und M. Neuenschwander*

### NMR – Basic Principles and Progress / Grundlagen und Fortschritte

Von *P. Diehl, E. Fluck* und *R. Kosfeld*. Vol. 12: Chlorine, Bromine and Iodine NMR. Physico-Chemical and Biological Applications. XIV + 368 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 96,-.

Diese Monographie, die sich in erster Linie an den NMR-Spektroskopiker wendet, behandelt die Anwendungen der Cl-, Br- und J-NMR auf physikalisch-chemische und biologische Probleme in Flüssigkeiten, Lösungen und Flüssigkristallen. In Betracht des umfangreichen Stoffes haben die Autoren eine begründete Gliederung vorgenommen: Einerseits werden die verschiedenen Parameter, welche die NMR-Spektren charakterisieren (also Relaxationsmechanismen, insbesondere die Quadrupol-Relaxation, Abschirmeffekte, skalare Spin-Kopplungen, Quadrupol-Aufspaltungen in Flüssigkristallen), getrennt diskutiert; andererseits wurde der Stoff in zwei grosse Gruppen, «Halogen-Ionen» und «Kovalente Halogen-Verbindungen» eingeteilt, ergänzt durch ein Kapitel über das Perchlorat-Ion.

Jedes Kapitel wird durch eine sehr klare und präzise Darstellung der jeweiligen theoretischen Grundlagen eingeleitet, der sich eine äusserst kritische und kompetente Behandlung der Anwendungen anschliesst. Bestechend sind die sorgfältige und umfassende Behandlung der umfangreichen Literatur, die kritische Analyse der Modelle und der Versuch, zu abschliessenden Urteilen über die verschiedenen Fragenkomplexe zu kommen. Den Autoren ist es gelungen, die einzelnen Kapitel bis zu einem gewissen Grade in sich abzuschliessen, so dass sie auch unabhängig von den anderen für sich selbst gelesen werden können.

Die Bibliographie mit 530 Titeln scheint ziemlich vollständig die Literatur bis Anfang 1976 zu erfassen; auch neue Arbeiten, insbesondere solche über biologische Systeme, die noch keine weite Verbreitung gefunden haben, wurden aufgenommen. Eine statt-

liche Anzahl von Publikationen der beiden Autoren bezeugt, dass diese Monographie von kompetenten, aktiv auf diesem Gebiet tätigen Experten geschrieben wurde. *D. Brinkmann*

### NMR – Basic Principles and Progress / Grundlagen und Fortschritte

Von *P. Diehl, E. Fluck* und *R. Kosfeld*. Vol. 13: Introductory Essays. XI + 154 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 72,-.

In diesem Band ist eine Reihe von Arbeiten zusammengefasst, die auf Vorlesungen der 4. Waterloo International Summer School on NMR des Jahres 1975 beruhen. Dementsprechend findet man darin wenig wahrhaft Neues, dagegen aber einige prägnante und auch für den Nichtspezialisten nützliche Einführungen in Spezialgebiete, die sich in den letzten Jahren rasch entwickelt haben und deren Thematik an internationalen NMR-Konferenzen den Hauptanteil an "invited papers" ausgemacht hat.

Über die Hälfte des Buches ist verschiedenen theoretischen und experimentellen Aspekten von speziellen Relaxationsphänomenen gewidmet; so die Beiträge über die Kernspin-Relaxation in  $H_2$ , die  $T_1$ -Messungen in molekularen Gasen, die Spin-Gitterrelaxation in nematischen Flüssigkristallen, die NMR-Untersuchungen des molekularen Tunnellings und dessen Wirkung auf die NMR-Absorption und -Relaxation in Festkörpern. Die restlichen Arbeiten sind thematisch weniger kohärent. Neben einer sehr allgemein gehaltenen Einführung in die Thermodynamik der Spin-Systeme in Festkörpern findet man zwei spezielle Beiträge über die kohärente Mittelung und Doppelresonanz in Festkörpern sowie über Kernspins und nicht-resonante elektromagnetische Phänomene. Recht interessant ist die Zusammenfassung über die makroskopischen Kohärenz-Phänomene in Dipolssystemen. Apparativer Aspekte über FTNMR-Spektrometer kommen im letzten Beitrag zur Sprache.

Das Buch richtet sich an einen grossen Leserkreis innerhalb der NMR-Begeisterten. Von speziellem Interesse ist es dabei für diejenigen, die sich gewollt oder gezwungen abseits der Bahn des internationalen Konferenz- und Sommerschul-Tourismus bewegen. *E. Brun*

### Grundlagen der Wirbelschichttechnik

Band 5 aus der Buchreihe «Verfahrenstechnik». Von *J. Beranek, K. Rose* und *G. Winterstein*. Krausskopf-Verlag, Mainz 1975. Gebunden DM 94,-.

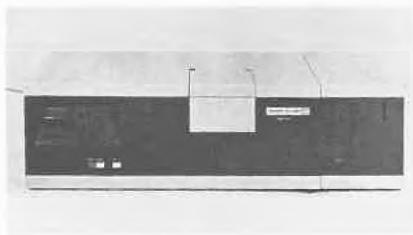
Das Werk, basierend auf dem früher erschienenen Buch des ersten Autors, befasst sich in leicht verständlicher und anschaulicher Weise mit den wichtigsten Grundlagen, Begriffen und Anwendungsbereichen der Wirbelschichttechnik. In einem ersten Teil werden phänomenologisch das Verhalten von Wirbelschichten, die Grundbegriffe der darin auftretenden Rückmischeffekte sowie des Wärme- und Stoffaustausches abgehandelt. Ein zweites grosses Kapitel ist der Beschreibung der Wirbelschicht durch dimensionslose Kennzahlen und durch mathematische Modelle gewidmet. Auf diesem für die Massstabvergrösserung wichtigen Gebiet herrscht in der Literatur noch viel Widerspruch, da bei Untersuchungen die limitierenden Randbedingungen von Korrelationen oft nicht angeführt werden. Die angegebenen Beziehungen für die heterogene chemische Reaktion eines Korns mit einem fluiden Medium ergänzen systematisch das bekannte Kernzonenmodell. In einem dritten Teil werden die wichtigsten Anwendungsbereiche der Wirbelschichttechnik für physikalische und chemische Prozesse beschrieben. – Das Buch basiert auf einem grossen Literaturverzeichnis (über 1100 Zitate aus östlichen und westlichen Zeitschriften und Büchern), geordnet nach Sachgebieten, und stellt deshalb ein gutes Nachschlagewerk auch für den Spezialisten der Wirbelschichttechnik dar. Dem Laien bietet es eine gute Einführung in diese wichtige Arbeitsmethode. *W. Richarz*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Perkin-Elmer Polarimeter 243S

Das Perkin-Elmer Zuckerpolarimeter 243S, hergestellt mit der Erfahrung der bewährten Polarimeterreihen 141 und 241, ist ein auf die speziellen Anforderungen der Zuckeranalyse ausgerichtetes automatisches Kreispolarmeter. Die Eichung des Gerätes in °S der Internationalen Zuckerskala entspricht den Icumsa-Empfehlungen und ist abgestimmt auf 26 g/100 ml Normalgewicht bei 100 mm Küvettenlänge.



Das Polarimeter arbeitet nach dem Prinzip des optischen Nullabgleichs. Monochromatisches Licht gelangt vom Polarisator durch den Probenraum und über den Analysator zu einem Photomultiplier. In der Abgleichstellung sind Polarisator und Analysator senkrecht zueinander orientiert. Wenn eine optisch aktive Probe in den Lichtstrahl gebracht wird, wird durch das vom Photomultiplier empfangene Signal über ein Servosystem der Analysator solange gedreht, bis der optische Nullabgleich wieder erreicht ist. Der Drehwinkel wird durch einen optischen Encoder gemessen und das Ergebnis mit Leuchtziffern vorzeichenrichtig in °S angezeigt.

Die Verwendung der intensiven und exakt definierten grünen Hg-Spektrallinie als Messwellenlänge in Verbindung mit dem optischen Nullprinzip und einer Messgenauigkeit von  $\pm 0,01$  °S für Messwerte  $\leq 5$  °S bzw.  $\pm 0,05$  °S für Messwerte  $> 5$  °S gewährleistet zuverlässige Analyseergebnisse. Der Drehbereich beträgt  $\pm 400$  °S.

Durch automatische Verstärkungseinstellung und Drucktasten-Nullstellung ist die Bedienung des Polarimeters ausgesprochen einfach.

An einer fünfstelligen, elektronischen Digitalanzeige mit 14 mm hohen, hellen Leuchtziffern kann der vorzeichenrichtig dargestellte Messwert objektiv und auch bei langen Messserien ermüdungsfrei abgelesen werden.

Das Vorzeichen (+ oder -) gibt an, ob es sich um eine rechts- oder linksdrehende Probe handelt.

Zur serienmässigen Ausrüstung gehört ein

Druckerausgang zum Anschluss des Universaldruckers UP-1. Ein Analogausgang für die kontinuierliche Drehwertregistrierung auf einem Kompensationsschreiber kann wahlweise eingebaut werden.

Zur Aufnahme der Probe steht als Zubehör eine thermostatisierbare Trichter-Durchflussküvette aus korrosionsbeständigem Stahl zur Verfügung, die die Messung besonders schnell und einfach gestaltet. Für Sonderaufgaben kann auf das grosse Programm von Polarimeterküvetten aus Glas oder Quarzglas zurückgegriffen werden.

Leserdienst 12

### Monochromator mit holographischem Gitter

Jobin-Yvon, bekannt als führender Hersteller von holographischen und klassischen Diffraktionsgittern, bietet ein breites Spektrum verschiedener Monochromatoren an. Der preisgünstigste und in seinen Abmessungen wohl kleinste Monochromator mit einem konkaven holographischen Gitter ( $128 \times 114 \times 84$  mm) ist das Modell H. 10. Der Streulichtabstand ist aber, dank diesem Gitter, durchaus vergleichbar mit demjenigen grösserer und teurerer Monochromatoren. Brennweite ist 100 mm bei F/3.5. Normale Bandbreiten sind 4,8 und 16 nm. 0,5, 1, 2 und 20 nm können zusätzlich offeriert werden. Bei Bedarf lässt sich die Spalthöhe reduzieren.



Der Wellenlängenantrieb erfolgt mittels Schrittmotor, die Wellenlänge wird digital mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,4$  nm angezeigt. Es stehen drei verschiedene Versionen zur Verfügung. Die erste ist für den Spektralbereich 200–800 nm mit maximaler Transmission bei 200 nm ausgelegt und eignet sich damit vor allem für Arbeiten im UV-Gebiet. Für den sichtbaren Bereich ge-

eignet ist die zweite Version, die bei einem Spektralbereich von 300–900 nm ihre beste Transmission bei 450 nm hat. Aber auch für den VIS/NIR-Bereich, 300–1100 nm, gibt es ein Modell. Dieses hat seine beste Transmission bei 1000 nm. Leserdienst 13

### Mikrowellen Plasma Detektor

Die Firma Applied Chromatography Systems (Generalvertretung: Kontron AG, 8048 Zürich) hat ein absolut neues Analysengerät, den Mikrowellen Plasma Detektor (MPD 850) entwickelt, der als hochempfindlicher Detektor (bis 0.1 ng/s) für die gebräuchlichsten in organischen Verbindungen vorkommenden Elemente verwendet wird.

Die simultane, selektive und quantitative Erfassung der Elemente, die in einem gaschromatographischen Peak vorkommen, wird durch die Verwendung eines direkt anzeigenden optischen Spektrometers aufgezeichnet. Um die Plasma-Röhre von Kohlenstoff-Rückständen freizuhalten, wird sie mit einem Reinigungsgas gespült. Dadurch ist es möglich, eine quantitative und lineare Interpretation zu erhalten.

Der Mikrowellen-Plasma-Detektor kann für die selektive Erfassung und die Berechnung des atomaren Verhältnisses innerhalb chemischer Verbindungen für folgende Elemente eingesetzt werden: C, H, D, O, N, F, Cl, Br, I, S, P. Es besteht auch die Möglichkeit, einige Metalle nachzuweisen. Für die Umweltanalyse z.B. lässt sich das Gerät vorzüglich zum Nachweis von polychlorierten Biphenylen (PCB) einsetzen.

Für den Analytiker ist der Mikrowellen-Plasma-Detektor eine ausgezeichnete Hilfe bei der Interpretation von komplexen Gaschromatogrammen und der Strukturklärung von unbekanntem Verbindungen.

Leserdienst 14

### Neue Variable-Temperatur-Einheit für das Varian EM-360 A

#### Kernresonanzspektrometer

Die neu entwickelte Temperatureinheit von Varian bringt eine bedeutsame Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten des Kernresonanzspektrometers EM-360 A mit sich, indem sie das Studium temperaturabhängiger Prozesse, wie etwa chemische Gleichgewichte, Konformationsanalyse, Kinetik oder Wasserstoffbrückeneffekte, ermöglicht.

Nach Angaben des Herstellers ist damit das EM-360 A das erste «low cost»-NMR-

Gerät, auf dem Experimente bei variabler Temperatur im Bereich von  $-100^{\circ}$  bis  $+150^{\circ}\text{C}$  möglich sind.

#### Bedienungskomfort

Die Bedienung der neuen Einheit ist denkbar einfach: die gewünschte Temperatur wird digital eingegeben, und sobald die Probe diese Soll-Temperatur erreicht hat, leuchtet eine Anzeigelampe auf. Die Kühlung der Probe beruht auf dem Gasexpansionsprinzip nach Joule-Thomson unter Verwendung von Stickstoff oder Argon; die Beheizung erfolgt elektrisch.

Die Einheit besteht aus dem temperaturisolierten Messkopf, der Steuereinheit, einer Trockenpatrone für das Kühlgas und aus der Druckreguliereinheit. Ein im Messkopf eingebautes optisches Tachometer misst die Rotationsgeschwindigkeit der Probe, die Anzeige erfolgt auf der Steuereinheit.

Alle Spektrometer des Types EM-360 A können mit der neuen Temperatureinheit ausgerüstet werden. **Leserdienst 15**

#### Neue elektronische Waagen mit 0,1- oder 0,01-mg-Anzeige

In breiterem Masse als bisher ist jetzt das elektronische Wägen für den Analysenwaagen-Benutzer erschwinglich geworden. Die Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee-Zürich, Schweiz, hat zwei Modelle (HL 32 und HL 52) entwickelt, welche im Bereich von 160 g auf 0,1 oder 0,01 mg wägen. Die gesamte steckbare Elektronik findet im Waagengehäuse Platz, das sich gegenüber jenem für mechanische Analysenwaagen trotzdem nicht vergrößert hat. Der weite elektrische Messbereich (2 g bzw. 200 mg) erweist sich beim Einwägen von Substanzen als besonders nützlich. Wertvoll aber auch, dass man über den gesamten Wägebereich von 160 g durch Tastendruck austarieren kann – die leuchtende 7-Segment-Anzeige zeigt sofort Null, und das Einwägen beginnt. Die Resultate werden in der letzten Stelle automatisch gerundet.

Jedes HL-Modell ist mit einer Gehäusedurchführung für das Wägen unterhalb der Waage ausgerüstet, zudem mit einer automatischen Stillstandskontrolle und einem BCD-Ausgang. Dieser dient beispielsweise für den Anschluss eines Druckers, der beim Mischen das Gewicht der einzelnen eingewogenen Komponenten schriftlich festhält. Wird die Waage mit einem Tischrechner verbunden, lassen sich die Wägedaten di-



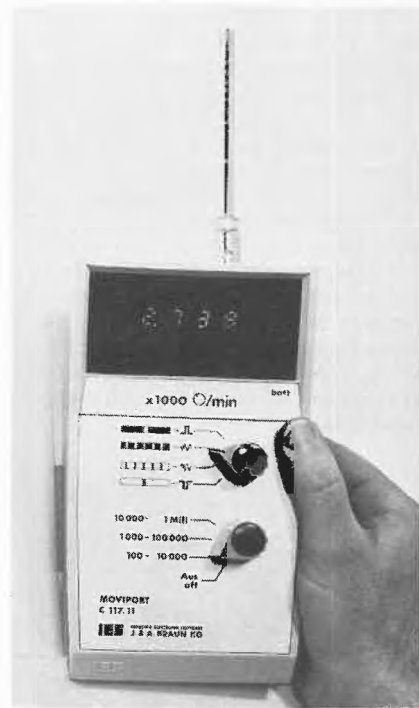
rekt mit den aus einem Analysengerät (Fotometer, Gaschromatograph usw.) eingespeisten Messwerten verarbeiten. In der Metall- und Elektronikindustrie erfasst ein angeschlossener Mettler Stückzähler besonders kleingewichtige Teile.

Schliesslich rundet ein Sedimentationszylinder sowie ein Bausatz zur Bestimmung der Dichte von Festkörpern und Flüssigkeiten die Ausbaumöglichkeiten für die neuen elektronischen Analysenwaagen ab.

**Leserdienst 16**

#### Neues kupplungsfreies Handdrehzahlmessgerät mit Digitalanzeige Moviport C 117

Zur elektronischen Drehzahlmessung wird jetzt auch ein besonders handliches Digitalgerät *Moviport C 117* angeboten, welches die bestehende analoge Gerätereihe Moviport vorteilhaft ergänzt. Beim neuen Handdrehzahlmessgerät wird das Messverfahren der elektronisch geregelten Frequenzübersetzung verwendet, welches eine rasche und genaue Anzeige auch bei langsamen Impulsfrequenzen garantiert. Die



Anzeige ist 4stellig (8 mm 7-Segment LED) mit Fliesskomma. Drei umschaltbare Messbereiche garantieren die einwandfreie Erfassung von Drehzahlen zwischen 100 bis 1000000 U/min.

Die Polarität der abgenommenen Impulse (dunkler Strich auf hellem Grund oder umgekehrt) ist umschaltbar, ebenso die Ansprechcharakteristik, welche Nebenimpulse automatisch unterdrückt.

Das Gerät kann wahlweise mit wiederaufladbarer CaNi-Zelle oder auch für Netzanschluss geliefert werden. Eine Speisespannungsüberwachung mit Blinkwarnung ist eingebaut.

Zum Moviport C 117 sind fotoelektrische oder magnet-induktive Abtastsonden, Lauf- radgeber für Geschwindigkeitsmessung, Anschlussleitungen für Frequenzmessung an Impuls- oder Wechselspannungsquellen, Adapter für Primärabgriff von Zündspulen, Sondenstativ mit Magnetfluss bei länger dauernden Messungen, Markierungshilfsmittel sowie eine Tragtasche lieferbar. Für weitere Auskünfte steht zur Verfügung:

**Leserdienst 17**

#### Elektronik-Magnetrührer RET von IKA

RET – Drei Buchstaben für eine völlig neue Magnetrührer-Technik von IKA. RET-Vorteile, die überzeugen: Absolute Drehzahlkonstanz auch bei Viskositätsänderungen. Auch aus dem Stillstand stufenlos regelbar. Durch die berührungslose, elektronische Abtastmethode absolut keine Leistungsverluste des Motors. Extrem schnelles Erreichen und Halten der gewünschten Temperatur durch die bewährte, elektronische IKA-Heizungsregeltechnik. Der RET setzt neue Akzente in der IKA-Magnetrührer-Technik. Er ergänzt das hochwertige und erfolgreiche IKA-Labor-Programm: höchste Zuverlässigkeit, Sicherheit und Qualität durch perfekte Technik. Fordern Sie bitte den IG-IKA-RET-Prospekt an. **Leserdienst 18**

#### Sicherheit durch nukleare Sterilität

Beim Arbeiten mit Kunststoff-Einwegartikeln auf den Gebieten der Zell- und Gewebezüchtung, der Virologie, der Bakteriologie etc. ist die Sterilität von enormer Wichtigkeit. NUNC, eine der grössten Herstellerfirmen von Kunststoff-Einwegartikeln, löst diese Probleme auf eine sichere Art. Nach streng kontrollierter, hygienischer Produktion in Laminar-Flow-Räumen mit ausgesuchten Rohstoffen werden die Artikel (Petrischalen, Zellzüchtungsflaschen, Röhrchen, Impfschlingen usw.) in einer Cobalt-60-Anlage bei einer Dosis von 3,2 Megarad über längere Zeit bestrahlt. Dank diesem Verfahren können wir garantieren, dass auf 1 Million Teile im Maximum 1 unsteriles Teil kommt. Eine Garantie und Sicherheit, die Ihnen nur NUNC bietet.

Muster und nähere Unterlagen liegen für Sie bereit. **Leserdienst 19**

#### Kalrez® von Du Pont ein neues, hochhitzebeständiges Elastomer

Du Pont de Nemours & Co. in Wilmington USA hat der Firma Angst + Pfister Zürich den Verkauf von Kalrez®-Perfluorelastomer-Teilen in der Schweiz, in Frankreich, Deutschland, Österreich und Italien übertragen.

Kalrez® ist ein neuer Werkstoff, der prak-

tisch der chemischen und thermischen Beständigkeit des Teflon® gleichkommt (Möglichkeit des Dauereinsatzes bis 290°C) und dazu Elastomer-Eigenschaften aufweist ähnlich Viton®.

Kalrez® eignet sich für alle chemisch aggressiven Medien, mit Ausnahme fluorhaltiger Lösungsmittel, weist geringste Diffusions- und Ausgasungswerte, hohe elastische Durchschlagsfestigkeit auf und ist lieferbar in Form von Dichtungen (O-Ringen, Membranen etc.), Platten, Rundschläuchen, Schläuchen und Formteilen.

Dokumentation durch **Leserdienst 20**

### Neue Vertretung

Wir freuen uns bekannt machen zu dürfen, dass wir die Vertretung für unsere Plattenwärmeaustauscher, Spiralwärmeaustauscher und Apparatebau für industrielle Anwendungen (ausgenommen Milch- und Getränke-Industrie) an die Firma *M. Pali-*

*woda, Ingenieurbureau, Oetlisbergstrasse 16, CH-8053 Zürich* übergeben haben.

Plattenwärmeaustauscher mit Wärmeaustauscherplatten aus rostfreiem Stahl und anderen hochkorrosionsbeständigen Werkstoffen, Titan, Hastelloy usw. werden insbesondere eingesetzt in der Chemie, pharmazeutischen Industrie, Galvanotechnik, Lebensmittelindustrie und vielen anderen Industriebereichen, zum Wärmeaustausch zwischen Wasser und anderen Flüssigkeiten einschliesslich Meerwasser. Besonders hervorzuheben sind bei dieser Konstruktion die sehr leichte Reinigungsmöglichkeit der Wärmetauscherflächen, die sehr kompakte Bauweise, die Korrosionsbeständigkeit sowie die problemlose Ausbaumöglichkeit. Spiralwärmeaustauscher eignen sich insbesondere auch zur Wärmeübertragung von Flüssigkeiten mit hohem Feststoffanteil, wie sie insbesondere in der Papierindustrie, in der Chemie und in der Nahrungsmittelindustrie vorkommen.

**Leserdienst 28**

### Neue Broschüre über Beckman-Audiovisions-Schulungsprogramme

Eine neue 6seitige Broschüre in englischer Sprache (GR-SEO-5698), die 54 verschiedene Audiovisions-Schulungsprogramme der «New Dimensions»-Serie ausführlich beschreibt, ist auf Wunsch von Beckman Instruments kostenlos erhältlich. Diese Lehrprogramme umfassen verschiedene Fachgebiete wie z. B. Laboranalyse, physiologische Messung, Biologie und Medizin. Einzelne behandelt sind u. a. folgende Themen: Chromatographie, Elektrophorese, pH-Messung, EEG, Enzymologie, Zentrifugation, Kernstrahlungsmesstechnik, UV- und IR-Spektroskopie, und Raman- und Massenspektrometrie. Eine grosse Anzahl dieser Programme existieren auch in deutscher Sprache. Preise und Bestellinformationen sind ebenfalls enthalten.

Für weitere Informationen: **Leserdienst 29**

## Verfahrenstechnik

### Granuliermaschinen B-EMZ

Die Firma Brogli + Co AG, Allschwil, Schweiz, eine Firma, welche auf die Herstellung von Maschinen für die pharmazeutische und kosmetische Industrie spezialisiert ist, baut nun seit einiger Zeit auch eine Granuliermaschine.

Diese ist so konstruiert, dass sie für ein sehr sauberes und keimarmes Granulieren eingesetzt werden kann. Die Granuliermaschine B-EMZ ist vollkommen in rostfreiem Stahl und alle Lager- und Dichtungspartien sind erstens klar von der Bearbeitungszone getrennt und können zweitens sehr einfach ohne Demontage gewartet werden.

Hier einige technische Daten dieser höchst interessanten Maschine:

Motor: Getriebemotor mit Riemenvariator 1 kW

Lamellenrotor 5teilig,  $\varnothing$  110 mm, Länge 460 mm

Oszillationswinkel ca. 90°

Trichterinhalt ca. 20 Liter

Material rostfreier Stahl V4A

Eingebauter Motorschutzschalter

Die Maschine kann für Feucht- und Trockengranulation verwendet werden und ist mit 5 Stabrotoren ausgerüstet. Die oszillierende Granulierbewegung kann durch Umlagen des Antriebsriemens leicht auf eine rotierende Bewegung zum Sieben umgestellt werden. Die Geschwindigkeit der Granuliermaschine ist stufenlos regelbar. Diese Geräte entsprechen dank ihrer sauberen Bearbeitung und durchdachten Konstruktion den Bedürfnissen der pharmazeutischen Industrie nach einfacher und problemloser Bedienung und Wartung sowie sauberer und keimarmer Fabrikation.

Fordern Sie ein solches Gerät zum ausprobieren an und überzeugen Sie sich selbst von Qualität und Leistungsfähigkeit.

**Leserdienst 30**

### Humboldt-Bird-Schubzentrifugen für eine wirtschaftliche Entwässerung

Die von der KHD Industrieanlagen AG *Humboldt-Wedag* vorgestellte *Humboldt-Bird*-Schubzentrifuge wird auf dem Gebiet der Feststoff-Flüssigkeit-Trennung vor allem dann eingesetzt, wenn hohe Produktreinheit und ein trockener Kuchen gefordert werden. Falls erforderlich, lassen sich beim Waschen Mutterflüssigkeit und Waschflüssigkeit getrennt abführen. Besondere Vorteile bietet die Humboldt-Bird-Schubzentrifuge bei der kontinuierlichen Abtrennung von kornbruchempfindlichem oder faserigem Material, das normalerweise diskontinuierlich verarbeitet werden muss.

Mit der mehrstufigen Schubzentrifuge ist ein kontinuierliches, störungsfreies Arbeiten auch bei verfahrensbedingten Schwankungen, wie sie etwa in der Aufgabekonzentration oder der Korngrösse auftreten können, sichergestellt. Die Kornzerkleinerung bleibt auf ein Minimum beschränkt, da der Feststofftransport mit niedrigen Schubdrücken vorgenommen wird.

Hydrauliksystem und Rotor werden von einem gemeinsamen Elektromotor angetrieben. Das wartungsarme Niederdruck-Hydrauliksystem ist aussen an der Zentrifuge gut zugänglich angebracht, so dass Wartungsarbeiten ohne Demontagen an der Maschine durchgeführt werden können. Durch die Wahl geeigneter Werkstoffe ist

der Einsatz der Schubzentrifuge auch unter schwierigsten Betriebsbedingungen, wie sie beispielsweise bei der Verarbeitung stark korrosiver oder abrasiver Stoffe gegeben sind, möglich.

**Leserdienst 31**

### Neues Konzept der Absorptionstechnik

Die Luwa AG Verfahrenstechnik Zürich hat von der Firma Polytechna in Prag die Lizenz für die Herstellung und den weltweiten Vertrieb für ein neues Konzept der Absorptionstechnik erworben. Dieses neue Konzept eignet sich vor allem für die Lösung verschiedener Umweltprobleme, wie die Rückgewinnung von Lösungsmitteln aus Abluft, Reinigung von Luft- und Gasströmen durch Entfernen von leichtflüchtigen Stoffen – auch in Verbindung mit feinst verteilten Feststoffen –, Deodorisierung von Abluft sowie auch zur Durchführung von in der chemischen Prozesstechnik üblichen Absorptionen. Geringer Druckabfall bei sehr hoher spezifischer Leistung ist das Kennzeichen dieses neuen Verfahrens.

**Leserdienst 32**

### «Plastik-Stahl» für Reparatur und Produktion

Unter «Plastik-Stahl» versteht man kittartige, flüssige oder pastöse Flüssigkunststoff-Metallstaub-Mischungen, die zum Kleben oder Ausfüllen von Stahl- oder Metallteilen dienen. Einsatzbereiche sind Reparatur, Ausbesserung und Instandsetzung von Gussstücken, Rohren, Tanks, zum Füllen von Lunkern und Mikroporösi-

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 256377, Telex 62027

Leserdienst 9

## Kinematische Hochfrequenz-Verfahrenstechnik

(nach Prof. P.Willems)

mit: **POLYTRON<sup>®</sup>**  
**MICROTRON<sup>®</sup>**  
**REACTRON<sup>®</sup>**

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



Dispergieren  
Homogenisieren  
Zerkleinern usw.



aber auch:

## Rühren und Kneten

mit **IKA-Turbotron<sup>®</sup>**  
**Sigma- und Duplex-**  
**Knetter bis 1000 Liter**

Beratung und Vertrieb durch:

# KINEMATICA

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

Leserdienst 10



**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

täten, zum Aufarbeiten von Wellen, Gleitlagern, Pumpen und Gehäusen und eine Vielzahl ähnlicher Einsatzfälle. Ebenso interessant ist das Material für die industrielle Konstruktion und Fertigung. Im Vordergrund stehen hier der Modell- und Formenbau. So lassen sich aus diesem Plastik-Stahl Formen herstellen für Gummi- und Spritzgussteile, für Prägestempel, Schablonen und Modelle der Null-Serien. Aber auch Schnittwerkzeuge lassen sich damit ausgießen. Es handelt sich bei diesem Plastik-Stahl um Zweikomponentenmaterial, das unter der Beigabe von Härter chemisch aushärtet und etwa so fest wie Metall wird. Das ausgehärtete Material lässt sich spanabhebend oder mechanisch genauso wie der Grundstoff (Stahl oder Metall) bohren, fräsen, schleifen oder feilen. Plastik-Stahl härtet mit kaum messbaren Schrumpfwerten und ohne Hitze oder Druck aus. Pulverisierter Stahl oder

Aluminium (80 Vol. %) gibt dem Epoxydharz die mechanische Festigkeit und Wärmeleitfähigkeit. Vom Kunststoff her kommt die Korrosionsbeständigkeit und Klebe- bzw. Härtefähigkeit auf fast allen Werkstoffen wie z. B. Glas, Keramik, Holz, Beton, Eisen, Stahl, Hartmetall, Blei, Messing, Bronze, Aluminium und viele Arten von Kunststoffen. Das Material wird entweder gespachtelt, gekittet, gestrichen oder vergossen. Dabei beträgt die Topfzeit zwischen 25 und 60 Minuten (mit Ausnahme der schnellhärtenden Typen). Dieses Plastik-Stahl-Material ist also universell zum Kleben, Ausfüllen oder Giessen geeignet. Es ist ein ausgezeichneter Reparatur-Hilfsstoff, wird aber auch in der Fertigung zum Herstellen von Modellen und kleinen Formen eingesetzt. Dementsprechend sind die unterschiedlichen Typen ausgelegt. Technische Unterlagen helfen Ihnen bei der Auswahl.

**Leserdienst 34**

### Millitron AG in 9204 Andwil

Die neu gegründete *Millitron AG* ging aus der bisherigen Firma *Millischer & Co.* hervor.

Das Tätigkeitsgebiet umfasst Fertigung und Handel in den Bereichen Alarmtechnik, industrielle Elektronik, Elektro- und Maschinenindustrie sowie die Planung und Entwicklung von Spezialsteuerungen.

Das AK von Fr. 50000.- ist voll liberiert, aufgeteilt in 50 Namenaktien à 1000 Franken.

Dem Verwaltungsrat gehören *Livio de Toffol* als Präsident sowie *René Millischer* als Delegierter und zugleich Geschäftsführer der neuen Firma an.

## Berichte, Informationen

### Grösste Industrieschau der Ostschweiz

Aus Anlass des 175jährigen Bestehens zeigt die *Georg Fischer Aktiengesellschaft*, Schaffhausen, viertgrösstes Maschinenbau- und Giessereiunternehmen der Schweiz, in einer einmaligen Schau ihre gesamten industriellen Leistungen. Die Ausstellung gibt einen breiten Überblick über die verschiedenen Erzeugnisse und technischen Verfahren, die vom stark diversifizierten Konzern auf der ganzen Welt angeboten werden. Da Produkte und Methoden nicht isoliert dargestellt, sondern im Zusammenhang mit den Einsatzbereichen und Anwendungsmöglichkeiten gezeigt werden, sprengt die Ausstellung den Rahmen einer gewöhnlichen Produktpräsentation. Sie gibt darüber hinaus einen lebendigen Eindruck vom Schaffen der Schweizer Industrie.

#### *Der Panzer im Klosterhof*

Reizvolle Kulisse für die +GF+-Leistungschau bildet das am Rhein gelegene ehemalige Klarissenkloster und heutige konzernerneigene Ausbildungszentrum «Paradies», ausserhalb von Schaffhausen. Auf einem rund 400 Meter langen Ausstellungsweg wird der Besucher über den Maschinen- und Anlagenbau, das umfangreiche Paket an Produkten und Werkstoffen im Kundengussbereich sowie deren Anwendungsmöglichkeiten und schliesslich über die breite Palette von Guss- und Kunststoffprodukten des Konzerns informiert. Augenfälligste Zeugen der vielfältigen Verwendung von Stahlguss sind zweifellos das für ein thermisches Kraftwerk in den Vereinigten Staaten bestimmte, 175 Tonnen schwere Dampfturbinengehäuse und das fünf Meter hohe Peltonrad, welches nach der Ausstellung für ein Wasserkraftwerk

nach Finnland geliefert wird. Zusammen mit kleineren Gussstücken dekorieren sie einen Vorplatz, bilden einen wirkungsvollen Kontrast zum alten Riegelbau des Gutes und wirken eher wie moderne Plastiken, denn wie Industrieerzeugnisse.



Gusskomponenten für den Energiesektor, darunter mehrere Pumpengehäuse, ein Peltonrad von 5 Meter Durchmesser und ein 175 Tonnen schweres Dampfturbinengehäuse, dekorieren den Vorplatz zum Kloster Paradies.

Nicht weniger attraktiv dürfte der im Klosterhof geparkte Panzer 68 sein, für den +GF+ die Gusswanne herstellt. Beim Automobilbau wird ein Schnittmotor im Betrieb gezeigt. Armaturen für überirdische Stromleitungsnetze sind ebenso vertreten wie die Schienenfahrzeuge mit +GF+-Kupplungen. Im Innern des Klosters trifft der Besucher gar auf die Frontpartie eines Original-Vororttriebswagens, die er durch Knopfdruck selber in Bewegung setzen kann.

Einen breiten Raum nimmt die Entwicklungsgeschichte des Rades ein, an der +GF+ in der jüngsten Epoche mit verschiedenen Radsystemen für Nutzfahrzeuge

beteiligt ist. Für den Gas-, Wasserleitungs- und Apparatebau verwendet man Fittings aus Temperguss. Korrosionsbeständige Fittings und Armaturen aus Kunststoff werden in Leitungssystemen für chemische Produkte und flüssige Nahrungsmittel eingebaut.

#### *Werkzeugmaschinen im Betrieb*

Der Maschinenbausektor umfasst numerisch gesteuerte Werkzeugmaschinen, Kopierdrehmaschinen sowie verkettete Anlagen, Strahlmaschinen, Giessereimaschinen und -anlagen, Textilmaschinen, Aufbereitungsanlagen für die chemische Industrie, Holzbearbeitungsmaschinen, Förderanlagen und Elektrofahrzeuge. Hier wird sowohl eine moderne Werkzeugmaschine aus Schaffhausen als auch eine Frottierschützen- und eine Bandgreiferwebmaschine der Textilmaschinengruppe Rütli dem Publikum vorgeführt. Die Rütli-Maschinen produzieren während der Ausstellung Souveniertuch und schweres Baumwollgewebe für Blue Jeans. Oehler Aarau ist mit einem kleinen Elektrotransportfahrzeug vertreten. Da Giessereianlagen wegen ihrer Grösse nicht im Original gezeigt werden können, hat man von einer Anlage, wie sie der Konzern kürzlich nach Japan lieferte, ein massstabgetreues Modell erstellt. Im übrigen informiert eine kleine Tonbildschau über die Leistungen von +GF+ auf diesem Sektor.

Ein letzter Teil der Ausstellung illustriert schliesslich die 175jährige Entwicklungsgeschichte des Konzerns und seine weltweiten Verkaufs- und Produktionsstützpunkte. Die +GF+-Leistungschau ist vom 7. Juni bis 17. September 1977 geöffnet, für Schulen und geschlossene Gesellschaften nach Voranmeldung auch wochentags.

## Generalversammlungen

### CIBA-GEIGY AG

Die *Ciba-Geigy AG* hielt am 17. Mai 1977 in Basel ihre ordentliche Generalversammlung ab, an der in der Kongresshalle der Schweizer Mustermesse 1984 anwesende Aktionäre insgesamt 2341491 Stimmen vertraten.

Der Bericht über das Geschäftsjahr 1976 wurde von der Versammlung genehmigt. Der Konzernumsatz betrug 1976 9,488 Millionen Franken oder 5% mehr als im Vorjahr. Der Umsatz des Stammhauses erhöhte sich ebenfalls um 5% und belief sich auf 3,408 Millionen Franken. Der Reingewinn der Ciba-Geigy AG bezifferte sich auf 117,4 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 489 Millionen Franken wurde zugestimmt. Verwaltungsrat und Direktion wurde Décharge erteilt.

Auf das heutige Datum hat Herr *Felix W. Schulthess* seinen Rücktritt aus dem Verwaltungsrat erklärt. Neu in den Verwaltungsrat wurde dipl. Ing. *Johann Jacob Vischer* gewählt.

Dr. L. v. Planta konnte in seiner Präsidialadresse von erfreulichen ersten Erfolgen der Anstrengungen zur Verbesserung der Ertragslage berichten. Gewinn und Cash Flow haben allerdings die angestrebte Höhe noch nicht erreicht, und die Bemühungen zur Ertragsverbesserung müssen weiter fortgesetzt werden. Im weiteren setzte sich Dr. v. Planta mit der Frage auseinander, worin eigentlich der Sinn des Bestrebens nach Gewinnverbesserung liege. Das Wort «Gewinn» habe heute einen schlechten Beigeschmack. In verschiedenen Ländern, auch in der industrialisierten Welt, zielten konkrete politische Massnahmen auf eine Gewinn schmälderung, wobei die sogenannten multinationalen Unternehmen besonders im Schussfeld lägen. Nun sei aber die Erzielung eines Gewinnes eine unabdingbare Voraussetzung, um als unabhängiges schweizerisches Unternehmen überleben zu können, und damit eine soziale Verpflichtung den Mitarbeitern, Aktionären und dem Gemeinwesen gegenüber, die alle am Ertrag des Unternehmens partizipierten. Dr. L. v. Planta wies in diesem Zusammenhang darauf hin, dass Ciba-Geigy 1976 rund 3 Milliarden Franken oder 30% des Umsatzes an die Mitarbeiter entrichtet hat – ein Betrag, demgegenüber die Ausschüttungen an die Aktionäre von rund 100 Millionen Franken bescheiden bleibe. Im Hinblick darauf, dass 14500 der total 60000 Namenaktionäre Mitarbeiter der Firma seien und 12% der Namenaktien Pensionskassen, Stiftungen und Versicherungen gehörten, dürfe auch kein imaginä-

rer Gegensatz zwischen Kapital und Arbeit konstruiert werden.

Der Vorsitzende der Konzernleitung, Dr. *S. Koechlin*, hob hervor, dass die drastisch veränderten Rahmenbedingungen Anpassungen der Unternehmensstruktur unerlässlich machten. Zu diesem Zwecke wurden Leitbilder entwickelt, die die Marschrichtung der nächsten 10 bis 20 Jahre abstecken sollen. Eine weitergehende erfolgreiche Tätigkeit setze eine flexible Einstellung der Kader und Mitarbeiter voraus. Anstrengungen in der Mitarbeiterförderung, in der Kommunikation und Schulung behielten daher einen hohen Stellenwert. Dr. Koechlin wies im weiteren auf drei geschäftspolitisch wichtige Projekte hin: die zusammen mit Bayer realisierte Schelde Chemie, den Beschluss, in Brasilien eigenständig industriell tätig zu werden, und die Erstellung einer Grossanlage zur Blausäureproduktion in den USA.

Im zweiten Teil der Versammlung orientierte Dr. *H. Schramek*, Mitglied der Konzernleitung, im Detail über die Investitionstätigkeit des Konzerns im In- und Ausland.

### SANDOZ AG

In der Kleinen Sporthalle St. Jakob versammelten sich am Vormittag des 12. Mai 1130 Aktionäre mit zusammen 513895 Stimmen, was 57,6% des gesamten Grundkapitals entspricht (Vorjahr: 1088 Aktionäre mit 518026 Stimmen). Die Generalversammlung wurde erstmals von *Yves Dunant* geleitet, der im Frühling vorigen Jahres zum Verwaltungsratspräsidenten gewählt worden war.

Zu Beginn zog Yves Dunant in seiner Ansprache eine Bilanz des Geschäftsjahres 1976, worauf anschliessend der Leiter der Finanzen und Mitglied des Direktionscomités, *Marc Moret*, Konzerntrug und Konzernbilanz kommentierte und dann grundsätzliche Gedanken zum Thema «Freies Unternehmertum und Staat» vortrug.

Die Generalversammlung fasste zu den verschiedenen Anträgen des Verwaltungsrates wie folgt Beschluss:

Geschäftsbericht 1976, Bilanz und Ertragsrechnung wurden genehmigt.

Gutgeheissen wurden die Vorschläge des Verwaltungsrates zur Verwendung des Reingewinns. Demzufolge wurde die Dividende mit brutto Fr. 65.– pro dividendenberechtigten Titel festgesetzt; seit 13. Mai 1977 kann Coupon Nr. 42 unter Abzug von 35% Verrechnungssteuer mit netto Fr. 42,25 eingelöst werden.

Der Verwaltung wurde Décharge erteilt.

Die Verwaltungsratsmandate der Herren Dr. *Max Brunner* und Dr. *Roger Firmenich*,

die auf das Datum der Generalversammlung erloschen waren, wurden für weitere drei Jahre erneuert.

*Marc Moret* wurde zum neuen Mitglied des Verwaltungsrates gewählt. An seiner Sitzung vom 17. März 1977 hatte der Verwaltungsrat *Marc Moret* für den Fall seiner Zuwahl durch die GV zum Delegierten des Verwaltungsrates ernannt.

Die Schweizerische Treuhandgesellschaft, Basel, wurde als Kontrollstelle für das Geschäftsjahr 1977 wieder gewählt.

Nach diesen Regularien und Wahlen hiess die Generalversammlung auch die Anträge des Verwaltungsrates gut,

das Grundkapital von Fr. 222857000.– auf Fr. 245143000.– durch Ausgabe von 84572 Namenaktien und 4572 Inhaberaktien im Nennwert von je Fr. 250.– zu erhöhen, die bisher ausgegebenen 92900 Partizipationsscheine im Nennwert von je Fr. 250.– in 464500 auf den Inhaber lautende Partizipationsscheine im Nennwert von je Fr. 50.– zu zerlegen,

die Artikel 4 und 6 bis der Gesellschaftsstatuten an die beiden vorgenannten Beschlüsse anzupassen,

weitere 46450 auf den Inhaber lautende Partizipationsscheine im Nennwert von je Fr. 50.– auszugeben, und schliesslich den Beschluss der Generalversammlung vom 13. Mai 1976 betreffend die Ausgabe von Partizipationsscheinen durch den Verwaltungsrat an den neuen Nennwert der Partizipationsscheine von je Fr. 50.– anzupassen.

Angesichts der grossen Probleme, vor die sich der Sandoz-Konzern im Geschäftsjahr 1976 gestellt sah, und der Massnahmen, die zur Sicherung einer weiterhin gesunden Entwicklung des Unternehmens getroffen werden mussten, verlief diese 82. ordentliche Generalversammlung ruhig und sachlich. Darin spiegelt sich das Vertrauen, welches die Aktionäre dem Verwaltungsrat und der Geschäftsleitung der Sandoz entgegenbringen. SG

Der Kommentar über die Generalversammlung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG folgt in Ausgabe 8/77 der CHIMIA

Haben Sie  
**CHIMIA /**  
**Chemie-Report**  
schon abonniert?

# Forschung, Wissenschaft

## Prof. Dr. P. Grassmann zu seinem 70. Geburtstag



*Am 13. August 1977 feierte Prof. Dr. Dr. E. h. P. Grassmann, früherer langjähriger Vorsteher des Instituts für Verfahrens- und Kältetechnik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, seinen 70. Geburtstag.*

*Sein ausserordentlich erfolgreiches Wirken als Ordinarius für kalorische Apparate und Kältetechnik an der ETH Zürich von 1950 bis 1975 fällt in einen Zeitabschnitt der stürmischen Entwicklung der Verfahrenstechnik zu einer eigenständigen Ingenieurdisziplin, an der er selbst massgebenden Anteil hatte. Seine Vorstellung, dass sich verfahrenstechnische Abläufe nur mit Hilfe der Betrachtung der dafür verantwortlichen physikalischen Grundvorgänge systematisch erfassen lassen, führte zu einer eigentlichen Prägung der Verfahrenstechnik und fand ihren Ausdruck und Niederschlag in dem von Professor Grassmann im Jahre 1961 verfassten und heute als Standardwerk der modernen Verfahrenstechnik zu bezeichnenden umfangreichen Buch «Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik». Erstmals lag damit eine zusammenfassende Darstellung der physikalischen Elementarvorgänge und der Strömungsvorgänge in fluiden Phasen in enger Verknüpfung mit der Verfahrenstechnik vor.*

*Als gewissenhafter Dozent war die zeitgemässe Ausbildung von Verfahrenstechnikern ein grosses Anliegen von Professor Grassmann. Ausführlich wies er auf die Bedeutung und die Vorteile einer Angliederung der Verfahrenstechnik an die Maschinenbauabteilung hin und durfte in den letzten Jahren mit Genugtuung zur Kenntnis nehmen, dass dieser von ihm mit Nachdruck vertretene Ausbildungsgang einem wirklichen Bedürfnis der schweizerischen Industrie entspricht. Nachdem im Jahre 1961 vorerst die Ausbildung in Verfahrenstechnik als Ingenieurhauptgebiet an der Abteilung für Maschinenbauwesen eingeführt werden konnte, war es Professor Grassmann vergönnt, nach mehreren Jahren intensiver Bemühungen ab 1970 eine eigentliche Fachrichtung «Verfahrenstechnik» an dieser Abteilung einzurichten und betreuen zu können. Seiner Initiative war es zudem zu verdanken, dass das 1950 in Zusammenhang mit seiner Berufung gegründete «Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik» (heute: Institut für Verfahrens- und Kältetechnik) nach einer Anfangsphase mit bescheidener räumlicher Ausstattung sich parallel mit dem Ausbau der Lehre ständig erweiterte und als Erfüllung der Zielvorstellungen im Jahre 1970 einen gut ausgerüsteten Neubau beziehen konnte.*

*Die aussergewöhnliche Forschungstätigkeit von Professor Grassmann auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik und ihr nahestehenden Bereiche fand ihren Niederschlag in über 230 wissenschaftlichen Publikationen und äusserte sich auch in der Betreuung von über 75 Dissertationen während seiner Tätigkeit an der ETH Zürich. Den Untersuchungen über den Ramaneffekt im Zusammenhang mit seiner unter Professor W. Gerlach 1932 an der Universität München abgeschlossenen Dissertation zum Dr. phil. schliessen sich mit seiner Tätigkeit von 1932 bis 1937 an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Braunschweig Arbeiten aus dem Bereich der Tieftemperaturphysik, insbesondere der Supraleitung an. Durch die folgende Industrietätigkeit bei der Firma A. Messer GmbH, Frankfurt, wandte sich sein Interesse den technischen Anwendungen der Tieftemperaturtechnik und damit der Gaszerlegung zu. Nach seiner Berufung zum ordentlichen Professor an die ETH Zürich im Jahre 1950 standen vorerst Probleme des Wärme- und Stoffaustausches sowie die Tieftemperaturtechnik im Vordergrund. Es folgten dann Ausarbeitungen über allgemeine Gesetzmässigkeiten der Thermodynamik wie verständliche Darlegungen der Entropie und Exergie sowie die massgebenden Untersuchungen der physikalischen Einzelvorgänge in technischen Apparaten sowie die Entwicklung neuer Messmethoden physikalischer Grössen. Im Sinne der weitgespannten Interessen lag es Professor Grassmann nahe, die Zusammenarbeit mit Nachbardisziplinen zu suchen und anzuregen. Seine Arbeiten über Verfahrenstechnik und Biologie bzw. Medizin weisen auf interessante Aspekte hin und haben zu neuen Impulsen auf verschiedensten Gebieten geführt. Neben seiner Tätigkeit in Forschung und Lehre stellte Professor Grassmann die Vielfalt seines Wissens und seine Erfahrungen auch vielen wissenschaftlichen Vereinigungen zur Verfügung.*

*Professor Grassmann durfte aufgrund dieser umfassenden wissenschaftlichen Tätigkeit viele Ehrungen entgegennehmen. Es seien hier nur auszugsweise die Ehrendoktorwürde der TU München im Jahre 1972, die Linde-Gedenk-*

münze des Deutschen Kältetechnischen Vereins 1973, die Grashof-Denkmünze des VDI 1973 und die höchste gemeinsame Auszeichnung des ASME und des AIChE, den Mux-Jakob-Award 1975 sowie verschiedene Ehrenmitgliedschaften wie diejenige des Deutschen Kältetechnischen Vereins, des Schweizerischen Vereins für Kältetechnik, des Vereins Deutscher Ingenieure VDI (Bezirksverein Frankfurt) und der SIA-Fachgruppe für Verfahrenstechnik erwähnt.

Trotz dieser hohen Verdienste als Wissenschaftler und Lehrer ist Professor Grassmann ein in seiner Bescheidenheit vorbildlicher Mensch geblieben, der jederzeit seinen Kollegen, seinen über 75 Schülern, die er zum Doktorat führte, und seinen Freunden aus der Industrie mit Verständnis und Rat zur Verfügung stand. Die vorgelebte Bescheidenheit, seine positive Einstellung zur Umwelt und das klare Erkennen der Zusammenhänge verschiedener Bereiche hat Wesentliches zur Ausbildung seiner Schüler beigetragen. Es darf Herrn Professor Grassmann an seinem Ehrentag mit besonderer Genugtuung erfüllen, zu wissen, dass viele seiner ehemaligen Schüler an massgebenden Stellen in Industrie und Hochschule erfolgreich tätig sind.

Unsere besten Wünsche sollen P. Grassmann nicht nur an seinem Geburtstag, dem 13. August, sondern auf seinem weiteren Lebensweg ständig begleiten.

F. Widmer

Im vorliegenden Heft berichten Mitarbeiter des Institutes für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich über laufende und teilweise abgeschlossene Untersuchungen. Damit bezeugen sie Prof. Dr. P. Grassmann ihre Wertschätzung und beglückwünschen ihn zu seinem Geburtstag.

Der Schweizerische Chemiker-Verband, der Verlag und die Redaktion der CHIMIA – Chemie-Report dürfen sich diesen Wünschen anschliessen.

## Der Gleichgewichtsdruck des Systems $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ bei Harnstoffsynthese-Bedingungen

W. Durisch \*, A. Buck \*\*, J. Luder \*, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich



W. Durisch



A. Buck



J. Luder

### Abstract

From thermodynamic considerations it is concluded that the vapour pressure of the ternary  $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  system in a closed system depends only on the temperature, charge density and the initial mol ratios  $L$  and  $W$ . For the measurement of the vapour pressure a new method is presented. Pressure measurements are given in the range of 160 to 200°C, 0.2 to 0.7 g/cm<sup>3</sup>,  $W = 0$  to  $-0.6$  at  $L = 2$ .

### 1. Einleitung

Die wirtschaftliche Verbesserung und Neuentwicklung von Verfahren zur grosstechnischen Herstellung von Harnstoff aus Kohlendioxid und Ammoniak erfordert unter anderem die Kenntnis des Gleichgewichtsdruckes des ternären Systems  $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ . Da es sich dabei um eine Hochdrucksynthese handelt, geht der erwähnte Gleichgewichtsdruck über die Auslegung des Synthese-Reaktors, der Verdichter, Pumpen usw. als einflussreicher Faktor in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ein. Über den Gleichgewichtsdruck im wasserreichen Gebiet dieses Systems sind bereits mehrere Arbeiten [1, ..., 9] veröffentlicht worden. Sie be-

\* Dipl. Masch.-Ing. W. Durisch, Dipl. Masch.-Ing. J. Luder, beides wissenschaftliche Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, CH-8092 Zürich

\*\* Professor A. Buck, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

richten über experimentelle Ergebnisse, die zum Teil durch empirische Formeln wiedergegeben werden. Im wasserarmen (harnstoffreichen) Gebiet des Systems haben nur *Kucheryavvi* [10], *Rathgeb* [11] und *Lemkowitz* [7] Gleichgewichtsdruckmessungen durchgeführt und veröffentlicht. Die in der Literatur zu findenden Messergebnisse weichen oft erheblich voneinander ab. In der vorliegenden Arbeit wird als erstes eine thermodynamische Betrachtung über den Gleichgewichtsdruck präsentiert. Ferner berichten die Verfasser über eine neue Methode zur Messung des Gleichgewichtsdruckes sowie der damit erhaltenen Messergebnisse im harnstoffreichen Gebiet des Systems.

**2. Thermodynamische Betrachtung**

Das zu untersuchende thermodynamische System ist in der Abb.1 schematisch dargestellt. Es handelt sich um ein isothermes, materiell und arbeitsmässig geschlossenes System. Das ternäre System CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O ist chemisch reaktionsfähig, d.h. es lassen sich aus den drei genannten Stoffen eine grosse Anzahl chemischer Verbindungen herstellen. Für die hier durchgeführte Betrachtung wird angenommen, dass neben den drei Stoffen CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O zusätzlich nur die daraus synthetisierbaren Stoffe CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Harnstoff), NH<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (Ammoniumcarbaminat) NH(CONH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Biuret) und HNCO (Isocyansäure) im System auf-

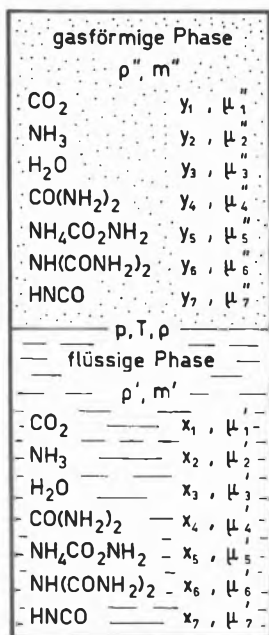


Abb. 1:  
Das thermodynamische System.

treten. Mit x<sub>i</sub> und μ'<sub>i</sub> bzw. y<sub>i</sub> und μ''<sub>i</sub> werden die Molanteile und die chemischen Potentiale in den betreffenden Phasen bezeichnet. ρ' und m' bzw. ρ'' und m'' sind die Dichte und die Masse der koexistierenden Phasen, p, T und ρ, der Druck, die Temperatur und die Dichte des Zweiphasensystems. Für die chemischen Potentiale gilt:

$$\mu'_i = \mu'_i(p, T, x_1, \dots, x_7) \quad i = 1, \dots, 7 \quad (1), \dots, (7)$$

$$\mu''_i = \mu''_i(p, T, y_1, \dots, y_7) \quad i = 1, \dots, 7 \quad (8), \dots, (14)$$

Aus dem nullten, ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik sowie dem Massenerhaltungssatz für ein materiell geschlossenes, chemisch reagierendes System, erhält man die Bedingungen für das thermodynamische Gleichgewicht des in Abb.1 dargestellten Systems:

$$\mu'_i = \mu''_i \quad i = 1, \dots, 7 \quad (15), \dots, (21)$$

$$\mu'_1 + 2\mu'_2 = \mu'_3 + \mu'_4 \quad (22)$$

$$\mu'_1 + 2\mu'_2 = \mu'_6 \quad (23)$$

$$2\mu'_4 = \mu'_2 + \mu'_5 \quad (24)$$

$$\mu'_4 = \mu'_2 + \mu'_7 \quad (25)$$

Die Gleichungen (15) bis (21) stellen die Bedingungen für das stoffliche Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen dar, (22) bis (25) diejenigen für das chemische Gleichgewicht in der flüssigen Phase. Aus Gleichung (15) bis (25), d.h. durch Ersetzung von μ'<sub>i</sub> durch μ''<sub>i</sub> in (22) bis (25), erhält man die entsprechenden Bedingungen für das chemische Gleichgewicht in der gasförmigen Phase. Wird die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches, wie es in der «Harnstoff-Literatur» üblich ist, durch die beiden Molbeladungen L und W angegeben, kann aus dem Massenerhaltungssatz die folgende Gleichung abgeleitet werden:

$$\frac{\frac{y_2 + 2y_4 + 2y_5 + 3y_6 + y_7}{y_1 + y_2 + y_3 + 2y_4 + 3y_5 + 3y_6 + y_7} - \frac{L}{1 + L + W}}{\frac{y_1 + y_4 + y_5 + 2y_6 + y_7}{y_1 + y_2 + y_3 + 2y_4 + 3y_5 + 3y_6 + y_7} - \frac{1}{1 + L + W}} = \frac{\frac{L}{1 + L + W} - \frac{x_2 + 2x_4 + 2x_5 + 3x_6 + x_7}{x_1 + x_2 + x_3 + 2x_4 + 3x_5 + 3x_6 + x_7}}{\frac{1}{1 + L + W} - \frac{x_1 + x_4 + x_5 + 2x_6 + x_7}{x_1 + x_2 + x_3 + 2x_4 + 3x_5 + 3x_6 + x_7}} \quad (26)$$

Die Herleitung und geometrische Interpretation dieser Gleichung wird in einer späteren Veröffentlichung zu finden sein. Eine weitere, in der Fachliteratur oft zitierte Grösse ist die Beladungsdichte ρ. Sie ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$\rho = 1 / [(1 - x) / \rho' + x / \rho''] \quad (27)$$

x = m'' / (m'' + m') ist der Dampfgehalt. Obige Definition der Beladungsdichte ρ ist gleichbedeutend mit derjenigen von *Kawasumi* [1] und *Rathgeb* [11]. Für ρ' bzw. ρ'' gilt:

$$\rho' = \rho'(p, T, x_1, \dots, x_7) \quad (28)$$

$$\rho'' = \rho''(p, T, y_1, \dots, y_7) \quad (29)$$

Gleichung (28) bzw. (29) ist die thermische Zustandsgleichung für die flüssige bzw. gasförmige Phase. Gleichung (27) stellt die thermische Zustandsgleichung des Zweiphasensystems dar. Für den Dampfgehalt gilt folgende Beziehung, die man ebenfalls über den Massenerhaltungssatz findet:

$$x = 1 / \left[ 1 + Z \cdot \frac{1 + y_4 + 2y_5 + 2y_6}{1 + x_4 + 2x_5 + 2x_6} \cdot \left( \frac{\sum_{i=1}^7 x_i M_i}{\sum_{i=1}^7 y_i M_i} \right) \right] \quad (30)$$

mit

$$Z = \frac{1}{\frac{1 + L + W}{x_1 + x_4 + x_5 + 2x_6 + x_7} - \frac{y_1 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7}{y_1 + y_2 + y_3 + 2y_4 + 3y_5 + 3y_6 + y_7}} \quad (31)$$

$M_i$  ist die Molmasse des  $i$ -ten Stoffes. Aus den Definitionen der Molanteile  $y_i$  und  $x_i$  folgen noch die beiden Gleichungen:

$$\sum_{i=1}^7 x_i = 1 \quad (32)$$

$$\sum_{i=1}^7 y_i = 1 \quad (33)$$

Die Gleichungen (1) bis (33) enthalten die 37 Veränderlichen  $\mu_1', \dots, \mu_7', \mu_1'', \dots, \mu_7'', x_1, \dots, x_7, y_1, \dots, y_7, p, T, L, W, \rho, \rho', \rho'', x$  und  $Z$ . Durch Elimination von 32 Veränderlichen gelangt man zu einer Gleichung von der Form:

$$p = p(T, \rho, L, W) \quad (34)$$

Dieses Ergebnis besagt, dass der Gleichgewichtsdruck  $p$  nur von der Temperatur  $T$ , der Beladungsdichte  $\rho$  und den beiden Molbeladungen  $L$  und  $W$  abhängt. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn die Zahl der zusätzlich angenommenen Stoffe vergrößert oder vermindert wird.

Zusammenfassend sei hier festgestellt, dass zur Gewinnung des funktionalen Zusammenhangs (34) nur der Massenerhaltungssatz und der nullte, erste und zweite Hauptsatz der Thermodynamik herangezogen wurden. Der Zusammenhang (34) stellt deshalb eine sehr allgemeingültige Aussage über den Gleichgewichtsdruck des Systems  $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  dar. Bei der experimentellen Untersuchung der Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes  $p$  von den Versuchsparametern  $T, \rho, L$  und  $W$  bietet er eine nützliche Hilfe zur Planung von Versuchsreihen. Es wird darauf hingewiesen, dass zwischen dem von Rathgeb [11] definierten anfänglichen Wassergehalt  $W_a$  und der Molbeladung  $W$  die Beziehung  $W = W_a - 1$  besteht.

### 3. Versuchs- und Messeinrichtung

Zur Messung des Gleichgewichtsdruckes  $p$  in Abhängigkeit der Versuchsparameter  $T, \rho, L$  und  $W$  dient die in Abb. 2 schematisch dargestellte Versuchs- und Messeinrichtung.

Der Thermostat 7 besteht aus einem isolierten, zylindrischen Stahlbehälter, der mittels eines Kurbeltriebes in Schüttelbewegung – um seine Längsachse – versetzt werden kann. Er ist mit Silikonöl gefüllt und enthält, formschlüssig mit ihm verbunden, den Autoklaven 12. Die geregelte Heizung 14 und der Rührer 6 gestatten es, den Autoklaven 12, die Membranventile 3

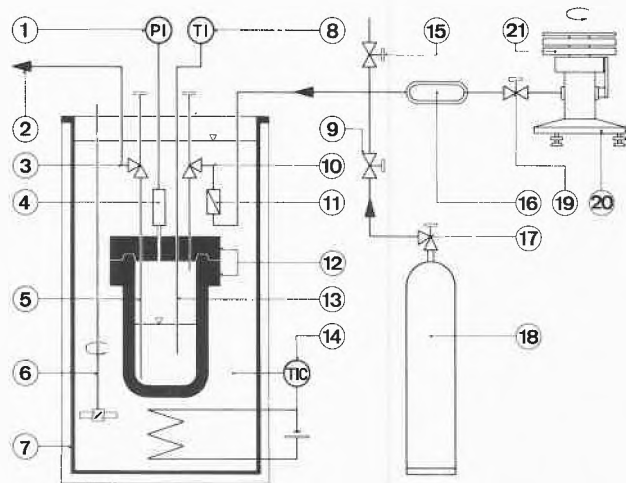


Abb. 2: Versuchs- und Messeinrichtung.

- |                               |  |
|-------------------------------|--|
| 1: Druck-Anzeigergerät        | 12: Autoklav (ca. 1200 cm <sup>3</sup> )   |
| 2: Flüssigkeitsleitung        | 13: Pt-100-Widerstandsfühler               |
| 3: Hochdruck-Membranventil    | 14: Geregelte Ölbadheizung                 |
| 4: DMS-Druckfühler            | 15: Hochdruckventil                        |
| 5: Tauchrohr                  | 16: Übertragungselement                    |
| 6: Rührer                     | 17: Flaschenventil                         |
| 7: Thermostat                 | 18: N <sub>2</sub> -Druckflasche (200 bar) |
| 8: Temperatur-Anzeigergerät   | 19: Hochdruckventil                        |
| 9: Hochdruck-Feindosierventil | 20: Gewichtsmannometer                     |
| 10: Hochdruck-Membranventil   | 21: Gewichte                               |
| 11: Rückschlagventil          |  |

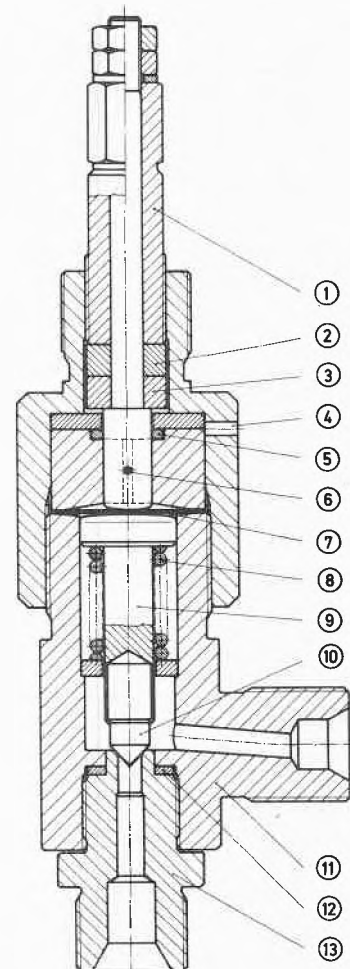


Abb. 3: Modifiziertes Membranventil der DruVa Sonderventile GmbH.

- |                      |
|----------------------|
| 1 Spindelschieber    |
| 2 Bronzelager        |
| 3 Stützring          |
| 4 Lecksuchbohrung    |
| 5 Sicherheits-O-Ring |
| 6 Verdrehsicherung   |
| 7 Metallmembranen    |
| 8 Rückholfeder       |
| 9 Spindel            |
| 10 Keramik-Spitze    |
| 11 Ventilkörper      |
| 12 Aluminiumdichtung |
| 13 Tantalstanz       |

und 10, den Druckfühler 4 und das Rückschlagventil 11 während der Versuchszeit auf einer festgelegten Temperatur zu halten. Einen Längsschnitt der Membranventile 3 und 10 zeigt die Abb. 3. Diese im Handel erhältlichen Ventile wurden mehrfach modifiziert, um den extremen Betriebsbedingungen (stark korrodierendes Medium, hoher Druck und hohe Temperatur) und Anforderungen (hohe Dichtigkeit, gute Dosierbarkeit) gewachsen zu sein. Insbesondere sind sie mit Keramikspitzen und Tantal-Sitzen ausgerüstet. Zur Druckmess-einrichtung gehören der Druckfühler 4, das Druck-Anzeigergerät 1, eine Druckflasche 18 mit komprimiertem Stickstoff und das Haenni-Gewichtsmanometer 20.

Der in ein öldichtes Gehäuse eingebaute, nach dem Dehnmessstreifenprinzip arbeitende Druckfühler ist in Abb. 4 dargestellt. Eine durch die Firma *W. Flühmann AG*, Zürich, galvanisch aufgetragene Goldschicht schützt die 0,7 mm dicke Membrane 6 vor Korrosion.

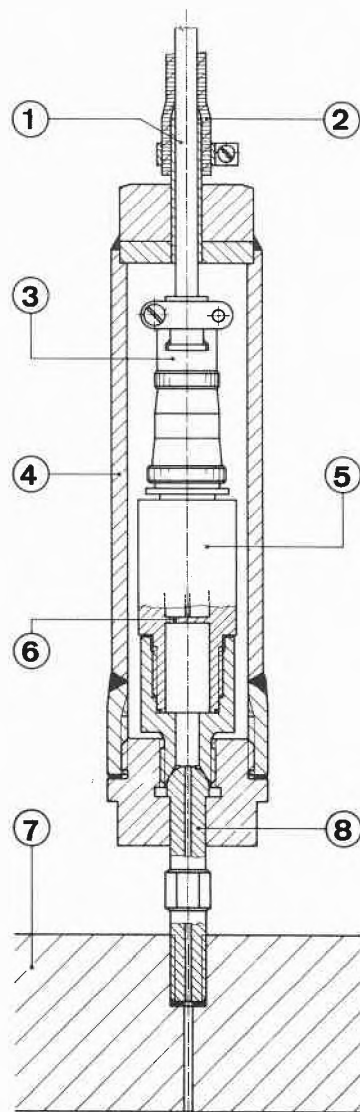


Abb. 4: DMS-Druckfühler mit Gehäuse.

- 1: PTFE-isoliertes Mehrfachkabel
- 2: Viton-Schlauch
- 3: Steckverbindung
- 4: Druckfühlergehäuse
- 5: DMS-Druckfühler
- 6: Druckfühler-Membran
- 7: Autoklaven-Deckel
- 8: Anschluss-Verschraubung

#### 4. Durchführung der Versuche und Druckmessung

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurden – der experimentellen Einfachheit halber – Harnstoff und Wasser als Ausgangsstoffe verwendet. d.h. dass die Molbeladung  $L$  bei allen Versuchen zwei betrug. Den mit den vorgesehenen Eduktmengen gefüllten Autoklaven stellte man in den vorgeheizten Thermostaten hinein, wo sich sein Inhalt unter Schütteln in ca. 30 Min. auf die am Regler eingestellte Temperatur erhitzte. Nach dreistündigem Schütteln war ca. 97% des Gleichgewichtsdruckes erreicht. Ohne weiteres Schütteln überliess man darauf das Zweiphasensystem während weiteren sieben bis fünfzehn Stunden sich selbst. Langzeitversuche (ca. 40 Stunden) zeigten, dass der Gleichgewichtsdruck bereits nach sieben Stunden genügend genau erreicht ist. An der geeichten Temperaturmesseinrichtung (max. Messunsicherheit  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ) konnte die Temperatur der flüssigen Phase abgelesen werden und, falls notwendig, gesteuert werden über eine manuelle Sollwertkorrektur am Proportionalregler. Die Druckmessung erfolgte nach dem Kompensationsprinzip. Der Druckfühler und das dazugehörige Anzeigergerät hatten die Funktion eines Nullinstrumentes inne, der komprimierte Stickstoff und das Gewichtsmannometer dienten der Erzeugung und genauen Messung des Gegendruckes. Die Empfindlichkeit des «Nullinstrumentes» (Mikrovoltmeter) betrug  $0,2\text{ mV}/\text{bar}$ , die maximale Messunsicherheit des Gewichtsmannometers  $0,04\text{ bar}$ .

#### 5. Messergebnisse und Diskussion

Die mit der dargestellten Versuchs- und Messeinrichtung (Abb. 2) erhaltenen Messergebnisse sind in der Tabelle 1 und den Abb. 5, 6 und 7 zahlenmässig und graphisch wiedergegeben. Die Tabelle 1 zeigt, dass die Versuche ausgezeichnet reproduzierbar sind. Der stetige Verlauf des Gleichgewichtsdruckes  $p$  (Abb. 5, 6 und 7) in Abhängigkeit von den Versuchsparametern  $\vartheta$ ,  $\rho$ ,  $W_a$  bestätigt die Richtigkeit des Zusammenhanges (34). Ein direkter Vergleich der hier mitgeteilten Messergebnisse ist bisher nur mit den Messungen von *Rathgeb* [11] möglich. Seine Messungen sind in Abb. 5 eingezeichnet. Bei  $160$  und  $170^\circ\text{C}$  sind sie systematisch 4 bis 7 bar höher als die in dieser Arbeit präsentierten.

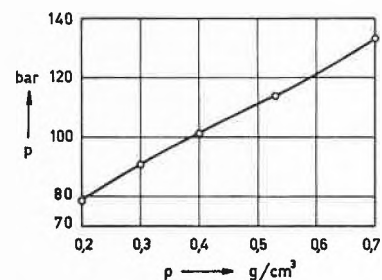


Abb. 5: Der Gleichgewichtsdruck  $p$  in Abhängigkeit des anfänglichen Wassergehaltes  $W_a$  bei verschiedenen Temperaturen  $\vartheta$  und einer Beladungsdichte von  $\rho = 0,53\text{ g}/\text{cm}^3$ .

Bei 180°C weisen sie einen wesentlich steileren Anstieg auf.

Tabelle 1: Der Gleichgewichtsdruck  $p$  in Abhängigkeit der Temperatur  $\vartheta$ , der Beladungsdichte  $\varrho$  und der Molbeladung  $W$  ( $W = W_a - 1$ ) bei  $L = 2$

$\rho = 0.53 \text{ g/cm}^3$											
$\vartheta = 160^\circ\text{C}$						$170^\circ\text{C}$					
$W_a = 0.40$		0.55		0.70		0.85		1.00		0.40	
Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar
139	72.6	143	79.0	147	83.0	151	85.0	157	86.0	107	91.5
141	72.5	144	78.3	148	83.1	152	85.2	158	86.6	108	91.3
142	72.2	145	78.9	149	83.0	153	85.3	159	85.9	109	91.5
162	72.5	146	79.1	150	83.3	154	85.2	160	86.0	110	91.7
$\bar{p} = 72.5$		78.8		83.1		85.2		86.1		91.5	
$\rho = 0.53 \text{ g/cm}^3$											
$\vartheta = 170^\circ\text{C}$						$180^\circ\text{C}$					
$W_a = 0.55$		0.625		0.70		0.85		1.00		0.40	
Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar
111	100.7	23	103.6	115	106.2	130	111.1	21	112.0	60	113.4
112	100.5	200	103.9	116	106.4	131	109.6	134	111.7	61	113.6
113	100.6	202	103.8	117	106.8	132	109.1	135	111.6	62	113.9
114	100.8	204	104.0	118	106.1	133	109.9	137	111.8	66	113.7
$\bar{p} = 100.7$		103.8		106.4		109.9		111.8		113.7	
$\rho = 0.53 \text{ g/cm}^3$											
$\vartheta = 180^\circ\text{C}$						$180^\circ\text{C}$					
$W_a = 0.50$		0.625		0.70		0.80		0.90		1.00	
Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar
68	122.8	28	131.4	69	136.1	71	138.8	82	141.4	75	143.3
73	123.3	37	131.1	94	134.7	74	138.9	83	141.3	76	143.0
100	122.6	38	131.3	96	135.1	88	138.9	84	141.5	79	142.7
102	123.1	39	131.4	97	134.6	91	138.4	86	141.4	81	143.3
$\bar{p} = 123.0$		131.3		135.1		138.8		141.4		143.1	
$W_a = 0.40$											
$\rho = 0.53 \text{ g/cm}^3$						$\vartheta = 180^\circ\text{C}$					
$\vartheta = 190^\circ\text{C}$		200°C		$\rho = 0.2 \text{ g/cm}^3$		0.3		0.4		0.7	
Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar	Vers. Nr.	$p$ bar
172	138.6	103	166.7	124	78.4	163	90.4	119	101.2	168	133.8
174	138.6	104	166.7	125	78.6	164	90.5	120	101.0	169	133.4
175	139.0	178	166.4	126	78.6	165	91.3	121	101.2	170	133.2
177	139.0	179	166.5	127	77.5	167	91.2	122	101.2	171	133.2
$\bar{p} = 138.8$		166.6		78.3		90.9		101.2		133.4	

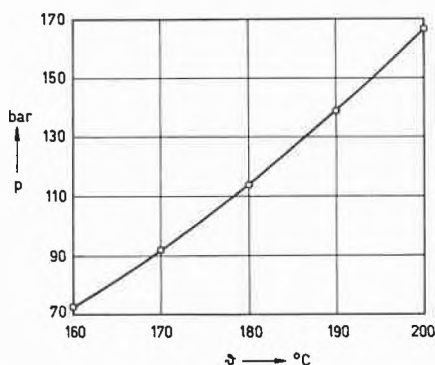


Abb. 6: Der Gleichgewichtsdruck  $p$  in Abhängigkeit der Temperatur  $\vartheta$  bei  $W_a = 0,4$  und  $\rho = 0,53 \text{ g/cm}^3$ .

Da die Durchführung der hier beschriebenen Versuche sehr zeitraubend und arbeitsintensiv ist, mussten wir uns auf die wenigen hier berichteten Messungen be-

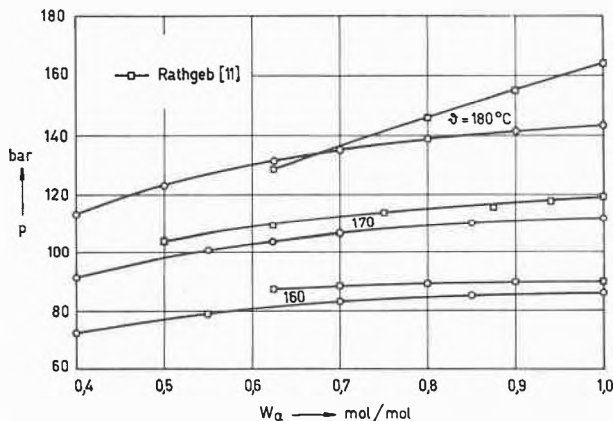


Abb. 7: Der Gleichgewichtsdruck  $p$  in Abhängigkeit der Beladungsdichte  $\varrho$  bei  $\vartheta = 180^\circ\text{C}$  und  $W_a = 0,4$ .

schränken. Zur Aufklärung des mathematischen Aufbaus des Zusammenhanges (34) über den Weg der Regressionsanalyse wären jedoch weit mehr Messungen erforderlich.

Der Inventa AG für Forschung und Patentverwertung (CH-7013 Domat/Ems) sei für die grosszügige finanzielle Unterstützung, dem Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich für den Arbeitsplatz, die Versuchseinrichtungen und Messgeräte herzlich gedankt.

Symbolverzeichnis

- $L$  Molbeladung (anfängliches  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ -Verhältnis) [mol/mol]
- $M_i$  Molmasse des  $i$ -ten Stoffes [g/mol]
- $m'$  Masse der flüssigen Phase [g]
- $m''$  Masse der Gasphase [g]
- $p$  Gleichgewichtsdruck ( $\bar{p}$  arithmetischer Mittelwert) [bar]
- $T$  Gleichgewichtstemperatur [K]
- $W$  Molbeladung (anfängliches  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ -Verhältnis) [mol/mol]
- $W_a$  Anfänglicher Wassergehalt nach Rathgeb [11] [mol/mol]
- $x$  Dampfgehalt [g/g]
- $x_i$  Molanteil des  $i$ -ten Stoffes in der flüssigen Phase [-]
- $y_i$  Molanteil des  $i$ -ten Stoffes in der Gasphase [-]
- $\mu_i'$  Chemisches Potential des  $i$ -ten Stoffes in der flüssigen Phase [J/mol]
- $\mu_i''$  Chemisches Potential des  $i$ -ten Stoffes in der Gasphase [J/mol]
- $\rho$  Beladungsdichte, Gleichung (27) [g/cm³]
- $\rho'$  Dichte der flüssigen Phase [g/cm³]
- $\rho''$  Dichte der Gasphase [g/cm³]
- $\vartheta$  Gleichgewichtstemperatur [°C]

Literaturverzeichnis

- 1 S.Kawasumi: Equilibrium of the  $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-Urea-H}_2\text{O}$  System under High Temperature and Pressure. I. Equilibrium Pressure of Reaction in Urea-Synthesis from Ammonia and Carbon Dioxide, Bull. Chem. Soc., Japan 24 (1951) 3, 148-51.
- 2 V.I.Kucheryavii, D.M.Gorlovskii und E.V.Polyakov: Dependence of Equilibrium Pressure in the System  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$  (Gas-Liquid) on the Temperature, Auto-

- clave Charge Density and  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  Ratio in the Original Component Mixture, I, J. Appl. Chem. USSR 42 (1969) 3, 591-94.
- 3 D. M. Gorlovskii, N. N. Koshcherenkov und V. I. Kucheryavii: Equilibrium Pressure in the System  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ , II, J. Appl. Chem. USSR 44 (1971) 11, 2478-81.
  - 4 D. M. Gorlovskii, N. N. Koshcherenkov und V. I. Kucheryavii: Equilibrium Pressure in the System  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ , III, J. Appl. Chem. USSR 46 (1973) 11, 2618-20.
  - 5 D. M. Gorlovskii, N. N. Koshcherenkov und V. I. Kucheryavii: Equilibrium Pressure in the System  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ , IV, J. Appl. Chem. USSR 46 (1973) 11, 2625-27.
  - 6 E. Otsuka, E. Hirose und M. Mitsunaga: Equilibrium pressure in the system of urea synthesis, Koatsu Gasu Kyokaishi 23 (1959) 534-39.
  - 7 S. M. Lemkowitz: Phase and Corrosion Studies of the Ammonia-Carbon Dioxide-Water System at the Conditions of the Hot Gas Recirculation Process for the Synthesis of Urea, Diss. TH Delft, 1975.
  - 8 R. Kiyama und H. Kinoshita: Equilibrium of Urea-Water System, I. The relation between equilibrium pressure and temperature, Rev. Phys. Chem. Japan 21 (1951) 9-15.
  - 9 H. Kinoshita: Equilibrium of Urea-Water System, II. The relation between equilibrium pressure and packing ratio, analysis of gas phase and corrosion of nickel-chrome steel, Rev. Phys. Chem. Japan 21 (1951) 16-22.
  - 10 V. I. Kucheryavii und D. M. Gorlovskii: Influence of Excess Urea on Equilibrium in the Bazarov Reaction, J. Appl. Chem. 45 (1972) 1, 70-74.
  - 11 K. Rathgeb: Untersuchung des Gas-Flüssigkeitsgleichgewichtes  $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-Urea}$ , Diss. ETH Nr. 4971, Zürich 1973.

## Erzeugung von Suspensionstropfen gleicher Grösse und deren Trocknung zu einheitlichem Granulat

R. Büttiker\*, Ciba-Geigy AG, Basel



### Abstract

The different mechanisms of droplet formation are summarized. Using the stability behaviour of a laminar liquid jet, it is possible to produce uniform suspension droplets which can be dried to mono-dispersed granulates. The change of the particle shape during the drying procedure is illustrated.

### Inhaltsangabe

Der Mechanismus des Zertropfens wird erläutert. Durch Ausnutzung des Stabilitätsverhaltens eines laminaren Stromfadens können Suspensionstropfen einheitlicher Grösse erzeugt werden. An die Beschreibung einer technischen Ausführung schliesst sich die Aufzählung praktischer Probleme an, im besonderen das Vermeiden von Tropfenkollisionen.

Zum Schluss wird der Trocknungsvorgang besprochen und die Bildung des Granulats illustriert.

### Einleitung

Die Erzeugung von Tropfen einheitlicher Grösse stellt ein Problem dar, dem auf vielen Gebieten der Verfahrenstechnik eine entscheidende Bedeutung zukommt. Dies gilt sowohl für technische Produktions-

verfahren wie auch als Voraussetzung zur Durchführung experimenteller Arbeiten. Als Beispiele seien erwähnt: Das Prillen von Schmelzen [1]; die homogene Verteilung von Herbiziden unter Vermeidung von örtlichen Überdosen oder von Abtrift im Falle der Applikation vom Flugzeug aus [2]; die Einspritzung flüssiger Brennstoffe in Brennkammern [3]; die Encapsulation von pharmazeutischen Wirkstoffen etc.

Von grosser Tragweite ist die Beherrschung der Tropfenerzeugung bei der Zerstäubungstrocknung. Faktoren wie notwendige Trocknungszeit, zulässige Trocknungstemperatur, Staubanteil, Gefahr von Staubexplosionen, Schüttgewicht des Trockenprodukts etc. hängen direkt von der Tropfengrössenverteilung ab.

Entsprechend der Tendenz, die Handelsform bereits eingeführter Produkte zu verbessern, etwa durch Herstellung von nichtstäubenden Farbstoffen oder Herbizidmikrogranulaten, wurden Granuliertechiken wie Wirbelschicht- oder Rollgranulation stark gefördert. Die Trocknung von relativ grossen, feststoffhaltigen Tropfen zu Granulat mit engem Korngrössenspektrum, stellt nun eine interessante Variante zu den erwähnten Granuliertechiken dar und bildet den Gegenstand dieses Artikels. Der dabei beschriebene Tropfengenerator zur Erzeugung einheitlicher Tropfen von Suspensionen oder Lösungen basiert auf physikalischen Gegebenheiten, die seit langem bekannt sind.

### Einteilung der Flüssigkeitszerteilung

Der Vorgang der Flüssigkeitszerteilung kann aufgrund des Tropfenbildungsmechanismus eingeteilt werden in: Abtropfen, Zertropfen (Fadenzerfall), Zerwellen und Zerstäuben [4,5]. Während beim Abtropfen die statischen Kräfte (Schwerkraft, Oberflächenkraft) den Vorgang der Tropfenbildung bestimmen, dominieren beim Zerstäuben die dynamischen Kräfte (Reibungs-

\* R. Büttiker, dipl. Masch. Ing. ETH, Ciba-Geigy AG, Postfach, CH-4002 Basel

kraft, Trägheitskraft etc.). Das Zertropfen und das Zerwellen stellen Zwischenformen dar, bei denen sowohl statische, wie dynamische Kräfte eine Rolle spielen. Tropfen, die durch Zerstäubung erzeugt werden, sind im allgemeinen bedeutend kleiner als Tropfen, die durch Abtropfen entstehen. Andererseits zeichnet sich das Abtropfen durch eine enge Tropfengrößenverteilung und geringen Durchsatz aus (kleine Austrittsgeschwindigkeit).

Mit Hilfe der Weberschen Zähigkeitskennzahl

$$K_1 = \frac{\eta_F}{\sqrt{\rho_F \cdot \varrho_F \cdot d_s}} \quad (1)$$

und der Reynoldszahl

$$Re = \frac{U_F \cdot d_s}{\nu_F} \quad (2)$$

lässt sich ein Kennlinienfeld nach Abb. 1 errichten, das die verschiedenen Arten der Flüssigkeitszerteilung abgrenzt [6].

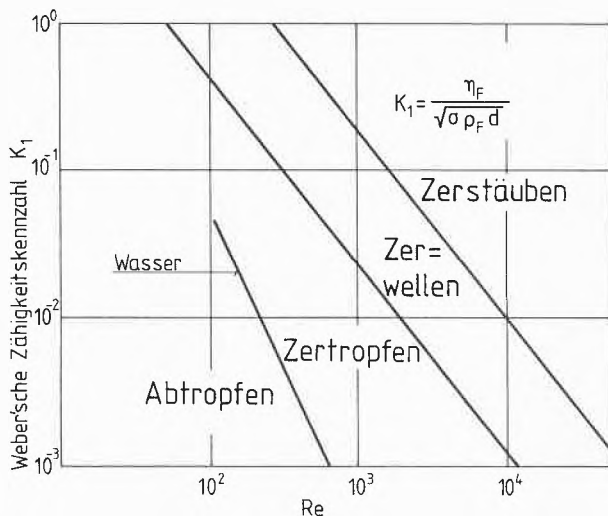


Abb. 1: Kennlinienfeld für verschiedene Tropfenbildungsmechanismen.

### Zertropfen (Fadenzerfall)

Der Tropfengenerator, der im folgenden beschrieben werden soll, arbeitet im Gebiet des Zertropfens (Fadenzerfall). Der Tropfenbildungsmechanismus unterscheidet sich also grundsätzlich von jenem des Zerstäubens und der Generator kann deshalb nicht mit einer klassischen Zerstäuberdüse (Druck, Zweistoff) verglichen werden. Ferner geht aus dem Kennlinienfeld (Abb. 1) hervor, dass bestimmte Bedingungen bezüglich Stoffeigenschaften, Geometrie der Düse und Austrittsgeschwindigkeit erfüllt sein müssen.

Beim Zertropfen können gewisse charakteristische Erscheinungen beobachtet werden [4]. Der aus der Düse austretende zylindrische Flüssigkeitsfaden stellt kein stabiles Gebilde dar. Kleine Störungen von aussen oder innen führen zum Zerfall des Flüssigkeitsstrahles und seiner unregelmässigen, unkontrollierten Auf-

lösung in Tropfen. Ursachen für die Störung des Strahles können sein: Unrunde Austrittsöffnung, Erschütterungen, Feststoffteilchen oder Luftblasen im Strahl, Wirbelbildung, Einwirkung der umgebenden Luft etc. Man hat rotationssymmetrische und wellenförmige Störungen zu unterscheiden. Für ihre Auswirkung auf den Flüssigkeitsstrahl entscheidet dabei das Verhältnis von Wellenlänge  $\lambda_{st}$  zu Strahldurchmesser  $d_s$ . Bei den uns interessierenden Strahlgeschwindigkeiten – wir bewegen uns im laminaren Bereich – übt die Luft keinen merklichen Einfluss aus. Der Strahl wird ausschliesslich unter der Wirkung der Oberflächenspannung zerstört. Der Vorgang der Strahlab schnürung wird umso leichter vor sich gehen, je kleiner die Viskosität der Flüssigkeit ist.

Rayleigh [7] hat bereits Ende des letzten Jahrhunderts das Stabilitätsverhalten eines zylindrischen, nicht-zählenden Strahles untersucht. Die Theorie führt zu folgendem Resultat:

#### Bereich 1

$$\lambda_{st} < \pi d_s$$

Der Strahl bleibt stabil, die Störung klingt ab.  $\lambda_{st}$  bezeichnet die Störwellenlänge,  $d_s$  den Strahldurchmesser.

#### Bereich 2

a.  $\lambda_{st} > \pi d_s$

Die Störung wird verstärkt, der Strahl zerfällt.

b.  $\lambda_{st} = 4,5 \cdot d_s = \lambda_{st \text{ opt}}$

Bei dieser Wellenlänge resp. Frequenz der Störung ist ein Minimum an Störenergie notwendig, um den Zerfall des Strahles herbeizuführen.

Weber [5] hat die Theorie von Rayleigh erweitert und den Einfluss von Zähigkeit und Oberflächenspannung einbezogen. Er findet für  $\lambda_{st \text{ opt}}$  die folgende Formel:

$$\lambda_{st \text{ opt}} = d_s \cdot \pi \cdot \sqrt{2 \left( 1 + \frac{3\eta}{\sqrt{d_s \varrho \sigma}} \right)} \quad (3)$$

Der Strahldurchmesser  $d_s$  kann näherungsweise dem Düsendurchmesser  $d_D$  gleichgesetzt werden.

$$d_s \sim d_D \quad (4)$$

### Herstellung von Tropfen gleicher Grösse

Der Umstand des instabilen Verhaltens eines Strahles, wie es vorangehend erläutert wurde, kann zur Herstellung von gleich grossen, gleichförmigen Tropfen ausgenutzt werden. Dazu wird dem laminar austretenden Flüssigkeitsstrahl eine gewollte Störung aufgeprägt, und zwar so, dass  $\lambda_{st} = \lambda_{st \text{ opt}}$ . An den derart markierten Stellen des Strahles setzt die Einschnürung des Strahles ein, welche bis zur vollständigen Trennung der Flüssigkeitspakete fortschreitet. Die Flüssigkeitsteile nehmen anschliessend rasch Kugelgestalt an. Bei grossen Tropfen niedrigviskoser Flüssigkeiten kann ein typisches Einschwingen beobachtet werden, wie Abb. 4 zeigt. Da jede der aufgeprägten Störungen die Bildung eines Tropfens auslöst, haben Störfrequenz  $n_{st}$

und Tropfenfrequenz  $n_T$  denselben Wert. Für die Tropfengröße  $d_T$  ergibt sich damit

$$d_T [\text{m}] = 1,239 \sqrt[3]{\frac{\dot{V}_D [\text{m}^3/\text{s}]}{n_{St} [\text{s}^{-1}]}} \quad (5)$$

wobei

$$n_{St} = \frac{U_D}{\lambda_{St}} \quad (6)$$

Durch Einsetzen von

$$\lambda_{St} = \lambda_{St \text{ Opt}} = 4,5 d_S \quad (7)$$

erhält man für den Tropfendurchmesser

$$d_T = \sqrt[3]{\frac{3}{2} d_D^2 \cdot \lambda_{St \text{ Opt}}} = 1,89 d_S \quad (8)$$

Aus der Einhaltung der Bedingung  $\lambda = \lambda_{St \text{ Opt}}$  ergibt sich die in Abb. 2 dargestellte Abhängigkeit von Störfrequenz  $n_{St}$ , Austrittsgeschwindigkeit  $U_D$  (resp. Durchsatz  $\dot{V}_D$ ) und Strahl- resp. Düsendurchmesser  $d_D$ . Liegen zwei der Parameter fest, so ist auch der dritte bestimmt.

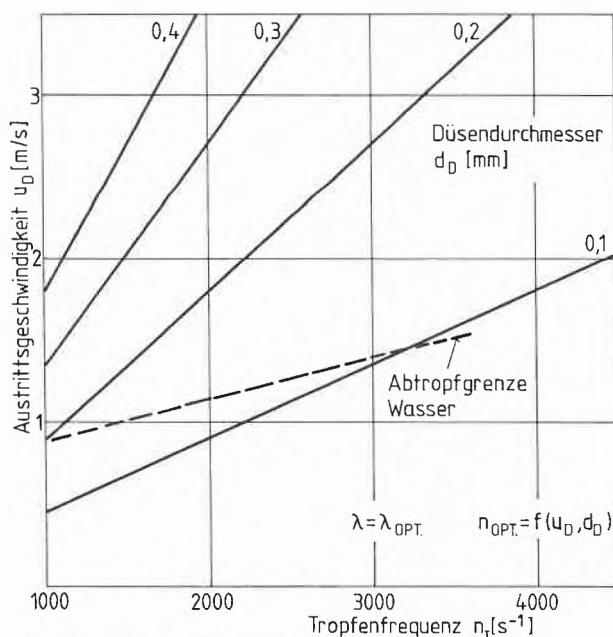


Abb. 2: Optimaler Fadenzerfall.

Die Höhe der zulässigen Austrittsgeschwindigkeit ist an die Bedingung des laminaren Ausfließens geknüpft. Ein turbulenter Strahl stellt bereits ein «gestörtes» Gebilde dar, dem keine Information in Form einer weiteren Störung übermitteln werden kann.

Der beschriebene Mechanismus der Tropfenbildung vollzieht sich auch bei einem Flüssigkeitsstrahl, der mit Hilfe einer zusätzlichen coaxialen Ringdüse von einer zweiten, nicht mischbaren Flüssigkeit ummantelt ist. Auf diese Weise entstehen Zweikomponenten-Tropfen. Wählt man als Ummantelungsflüssigkeit eine Schmelze, z. B. Paraffin, die bei der nachfolgenden Kühlung erstarrt, so kann auf diese Weise die zweite Komponente, z. B. ein Wirkstoff, in gleichmässigen Dosen enkapsuliert werden.

Eine ähnlich verlaufende Bildung von Tropfenketten findet auch statt beim geordneten Zerfall des Flüssigkeitsfilmes, der durch eine vibrierte Fächerdüse erzeugt wird [8]. Düsen dieser Art, über die noch wenig bekannt ist, hätten den Vorteil einer bedeutend höheren Durchsatzleistung.

### Technische Ausführungen

Das System, bestehend aus Düse und Störfrequenzgeber, wird als Tropfengenerator bezeichnet. Es bieten sich verschiedene Möglichkeiten von unterschiedlicher praktischer Eignung an, dem Strahl eine Störfrequenz zu überlagern (Modulation des Strahles):

- Störung (Modulation) mittels Schallwellen (Lautsprecher).
- Störung durch periodische Änderung des Düsenquerschnitts; Beispiel: Düse aus magnetostruktivem Werkstoff, welche durch Anlegen einer Wechselspannung eine radiale Schwingung ausführt.
- Störung mit Hilfe eines elektrischen Wechselfeldes.
- Störung mit Hilfe eines elektromagnetischen Vibrators.
- Einbringen einer Vibrationsquelle in die Flüssigkeit (Voraussetzung: Inkompressibilität der Flüssigkeit, kein Gas etc.).
- Störung mit Hilfe einer axialen oder transversalen Relativbewegung der Düse resp. des Düsenkörpers zum Strahle.

Für die Herstellung von relativ grossen Tropfen ( $d_T = 3 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-3} \text{ m}$ ) hat sich die zuletzt genannte Methode bewährt. Abb. 3 zeigt einen Tropfengenerator für Messzwecke, bei dem der Düsenkopf durch einen Schwingungsgeber (Lautsprecher) in axialer Richtung vibriert wird. Die eigentliche Düse besteht aus einem Lochstein (Rubin). Das Verhältnis von Lochlänge zu Lochdurchmesser beträgt etwa 0,8. Der Druckabfall in der Düse ist dementsprechend niedrig, er variiert zwischen  $5 \cdot 10^3$  und  $3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ .

Da die Bedingung der Laminarität gleichbedeutend ist mit einer beschränkten Austrittsgeschwindigkeit, ergeben sich für Düsen dieses Typs nur relativ kleine Durchsätze. Grössere Leistungen erzielt man mit Anordnungen, bei denen gleichzeitig eine Vielzahl von Flüssigkeitsstrahlen moduliert werden (Dusche). Die Masse derartiger Mehrfachdüsen ist aus konstruktiven Gründen grösser. Für die Modulation der Flüssigkeitsstrahlen der Düsenkörper mit einem Resonanzkörper (Stab) fest verbunden und das ganze System in Eigenschwingung versetzt. Piezoelektrische Elemente besorgen die Erregung des Resonanzkörpers. Ein besonderes Problem stellt das Verstopfen der Düsen dar, welches bei der Zertropfung von Suspensionen verschärft auftritt. Um ein Absetzen des Feststoffes zu vermeiden, muss über den Düsen eine Strömung aufrecht erhalten werden, welche hinreichend turbulent ist, die aber das laminare Ausfließen nicht beeinträchtigt.

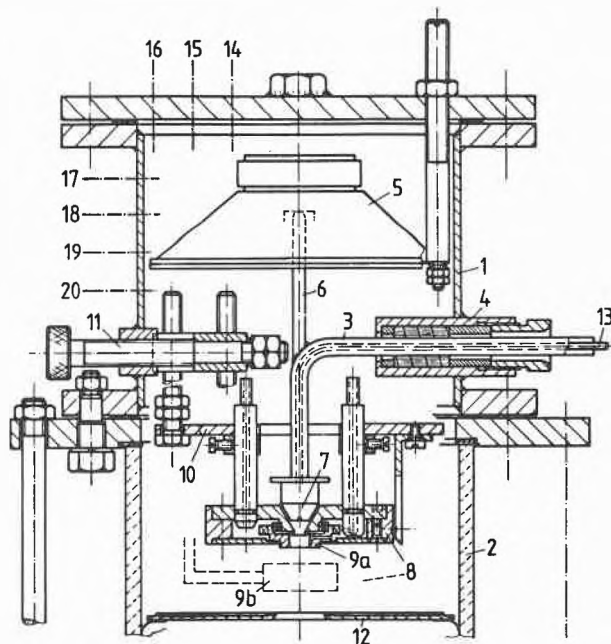


Abb. 3: Tropfengenerator (Schwingbogen)

1 Gehäuse	10 Halterungsplatte
2 Glaszylinder	11 Zentriervorrichtung
3 Schwingbogen	12 Wärmeschild
4 Spannvorrichtung	13 Produktzufuhr
5 Schwingungselement (Lautsprecher)	14 Elektr. Anschluss
6 Leitstab	15 Kühlluft
7 Düse	16 Druckmessung
8 Dispergiervorrichtung	17 Temperaturmessung
9a Luftstrahlrotor	18 Anschluss Elektrode
9b Elektrode	19 Antriebsluft Rotor
	20 Abluft Rotor

tigt. Das Problem kann mit Hilfe einer Rotationsströmung und einem Rücklauf gelöst werden. Tropfendurchmesser von weniger als ca.  $4 \times 10^{-4}$  m sind aber auch mit diesen Massnahmen bei der Zertropfung von Suspensionen technisch kaum realisierbar.

### Kollision von Tropfen

Die Durchtrennung des Flüssigkeitsfadens geschieht in einem Abstand von ca. 1–6 cm von der Düse. Aus Abb. 4 erkennt man, dass die Tropfen untereinander einen sehr geringen Abstand haben. Setzt man wiederum in erster Näherung

$$d_T = 1,89 \cdot d_S \quad (8)$$

und

$$u_S = u_D, \quad (9)$$

so ergibt sich für die freie Distanz  $a$  zwischen zwei Tropfen:

$$a = 4,5 d_S - d_T = 1,38 d_T \quad (10)$$

Da die Strahlaustrittsgeschwindigkeit  $u_D$  normalerweise höher ist als die stationäre Sinkgeschwindigkeit der Tropfen, verringert sich die Distanz  $a$  infolge der Verzögerung der Tropfen. Geringe Einwirkungen der um-

gebenden Luft sind alsdann ausreichend, um Zusammenstöße und die Bildung grösserer Tropfen zu bewirken. Damit verbreitert sich das Tropfengrössenspektrum (ideal: Einheitstropfen) und eine ausreichende Trocknung ist vielfach in Frage gestellt.

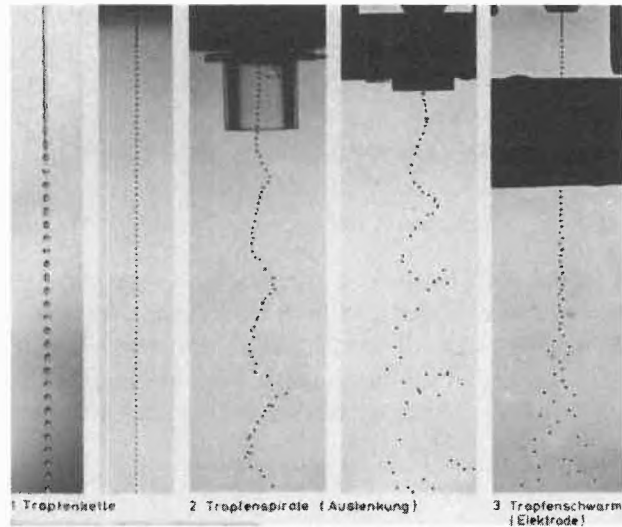


Abb. 4: Dispersion der Tropfen.

Zur Verminderung der räumlichen Tropfendichte wurden verschiedene Techniken untersucht. Abb. 4 zeigt neben einer unbeeinflussten Tropfenkette Tropfen, die von einem schnell rotierenden Luftstrahl kurzzeitig abgelenkt werden, und elektrisch geladene Tropfen, die sich gegenseitig abstossen. Mit der zuletzt genannten Methode werden die besten Resultate erzielt, doch ist ihre Anwendung bei staubexplosiven Stoffen problematisch, da die Ableitung der elektrischen Ladung sehr lange dauern kann. Beim Ablenken der Tropfen mit einem Luftstrahl ist eine Vorrichtung mit rotierenden Teilen notwendig, die sich nicht für die Applikation in grosser Anzahl auf der Mehrfachdüse eignet. Für diesen Fall kann die dispergierende Wirkung von Luftstrahlstrahlen herangezogen werden. Durch einen koaxialen Ringspalt, mit dem jede Düse umgeben ist, wird Luft (oder Inertgas) mit hoher Geschwindigkeit ausgestossen. Die asymmetrische Geschwindigkeitsverteilung, mit der die einzelnen Tropfen (Tropfenketten) angeblasen werden, bewirkt eine radiale Ablenkung nach aussen (Bernoulli-Effekt). Es hat sich gezeigt, dass bei den Luftgeschwindigkeiten, die für einen Dispergiereffekt notwendig sind, die Stabilität der Tropfen noch nicht gefährdet ist.

### Trocknung von Suspensionstropfen

Die Möglichkeit der Herstellung von Tropfen, deren Durchmesser, Feststoffgehalt, Austrittsgeschwindigkeit und Kadenz (1000–10000 Tropfen pro Sekunde) vorbestimmt werden können, gibt günstige Voraussetzungen für die Untersuchung des Trocknungsvorganges und der Granulatbildung.

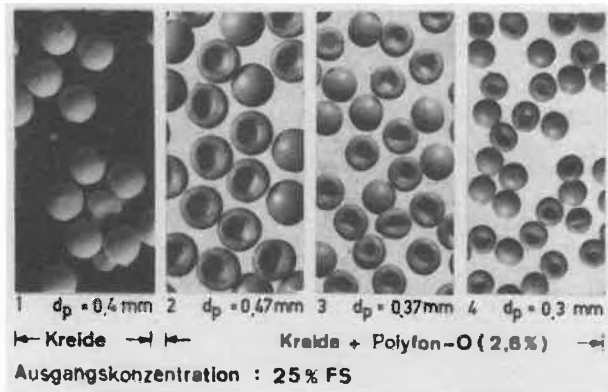


Abb. 5: Granulatmuster (Zertropferdüse).

Abb. 5 zeigt Granulate, die aus Kreide-Suspension entstanden sind. Wird reine Kreidesuspension verwendet, so entstehen Vollkugeln. Ein geringer Zusatz (ca. 1 %) einer oberflächenaktiven Substanz genügt aber, damit anstelle von Vollkugeln pilzartige Schalenkörper entstehen. Interessant ist der Vergleich von Ausgangstropfengrößen und Granulatdurchmesser, die in Abb. 6 dargestellt sind. Da die Einbuchtung mit abnehmendem Ausgangstropfendurchmesser kleiner wird, läuft die Kurve in die Gerade für den berechneten Partikeldurchmesser von Vollkugeln ein. Grösse und Art der Einbuchtung hängen übrigens auch wesentlich von der Ausgangskonzentration ab. Neben dem einheitlichen Kornspektrum weist das Granulat interessante Eigen-

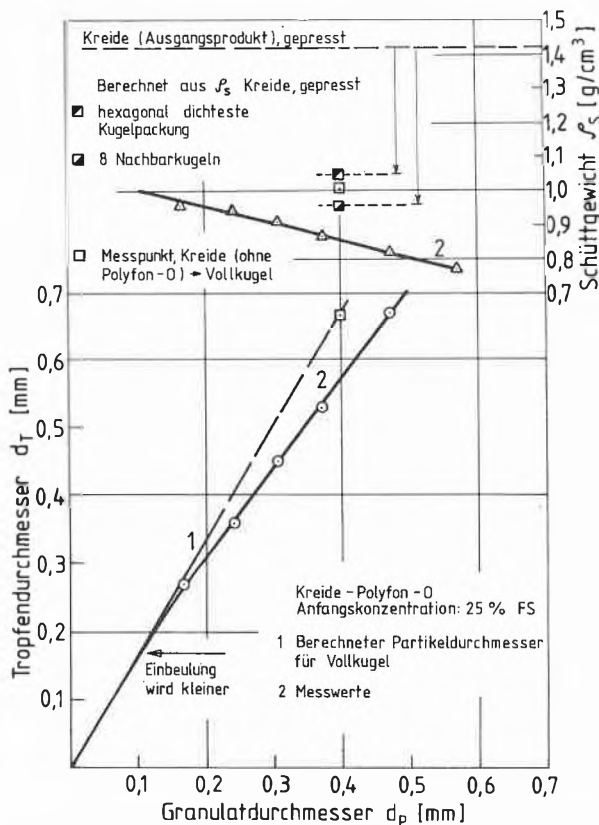


Abb. 6: Zusammenhang von Tropfengrösse, Granulatgrösse und Schüttgewicht.

schaften bezüglich Rieselfähigkeit, Abriebfestigkeit und Benetzbarkeit auf.

Bei der Granulatenstehung im Verlaufe der Trocknung lassen sich gemäss Abb. 7 verschiedene Stadien unterscheiden. Zuerst findet eine ideale Schrumpfung des Tropfens statt, deren Ende mit dem Ende des ersten Trocknungsabschnittes zusammenfällt. Es erfolgt dann eine fortschreitende Einbeulung, bis die endgültige Granulatform erreicht ist. Ohne den Zusatz an oberflächenaktiver Substanz, welche zu Beginn im Wasser gelöst ist, endet die Schrumpfung zu einem späteren Zeitpunkt. Bei den pilzartigen Granulaten migriert der wasserlösliche Zusatz an die Oberfläche. Aus der Farbverteilung an der Oberfläche kann geschlossen werden, dass die Innenseite (Höhlung) am Ende der Trocknung nicht mehr aktiv ist, d.h. es findet auf der Innenseite kein Stoffaustausch mehr statt.

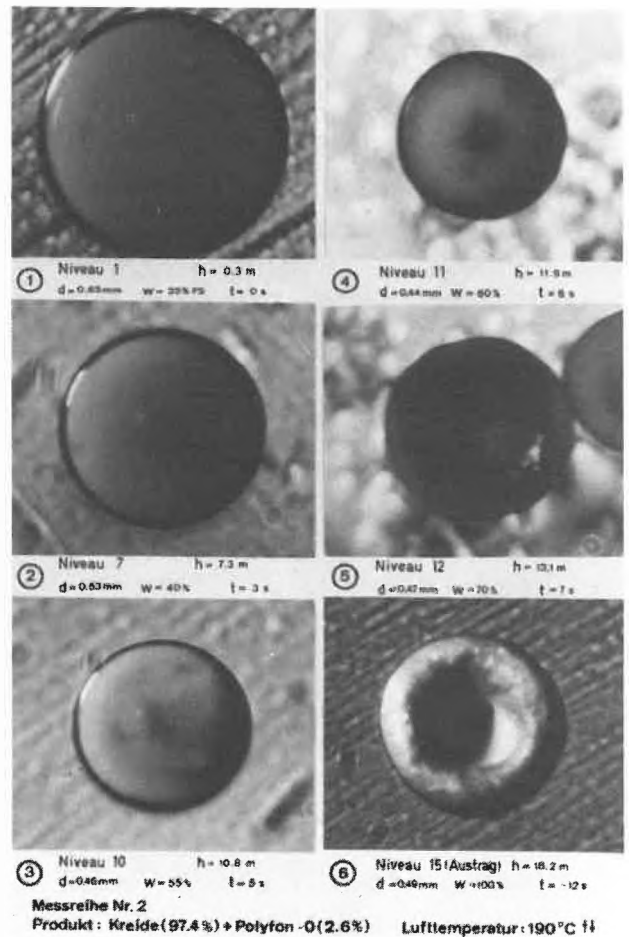


Abb. 7: Verschiedene Stadien der Trocknung eines Suspensions-tropfens.

Während des ersten Trocknungsabschnittes ist der Wärme- und Stofftransport durch den Widerstand der Luftgrenzschicht an der Tropfenoberfläche gegeben. Die von Ranz und Marshall [9] aufgestellten Gleichungen

$$Nu = 2 + 0,6 Re^{1/2} Pr^{1/3} \tag{11}$$

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \tag{12}$$

welche aus Messungen an reinen Flüssigkeiten abgeleitet wurden, sollten deshalb auch für Suspensions-tropfen gelten. Wärmeübergangswerte, ermittelt aus dem gemessenen Konzentrationsverlauf über der Fallhöhe resp. Fallzeit der Suspensionstropfen, sind in Abb. 8 eingetragen und bestätigen diese Tatsache.

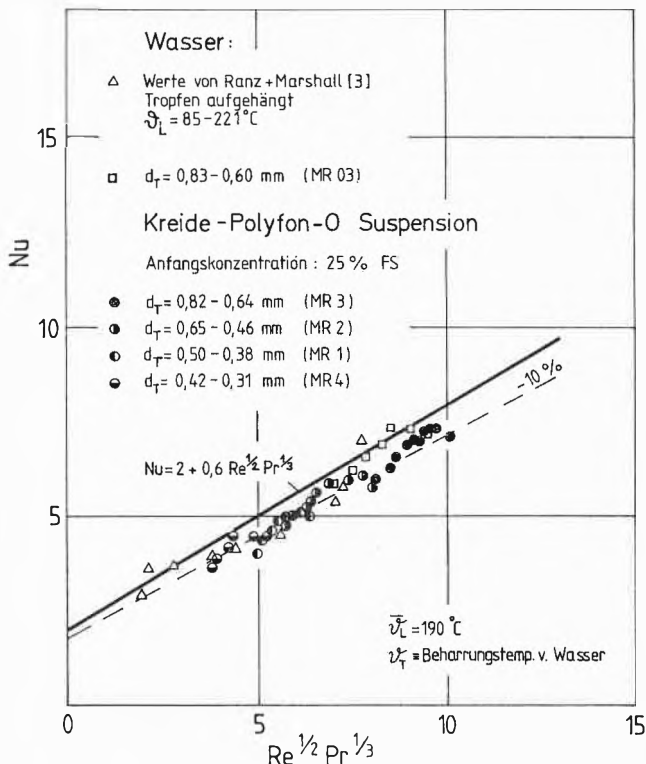


Abb. 8: Wärmeübergang an freifallenden Tropfen (erster Trocknungsabschnitt).

Im Vergleich zur klassischen Zerstäubungstrocknung sind zur Trocknung von Tropfen der vorliegenden Grösse lange Trocknungszeiten resp. Verweilzeiten erforderlich. Für technische Applikationen ist somit eine hohe zulässige Trocknungstemperatur erforderlich, da für die Abmessungen des Trockners normalerweise Limiten bestehen.

### Zusammenfassung

Der Einsatz des beschriebenen Tropfengenerators nach dem Prinzip des Zertropfens ist an strenge Randbedingungen geknüpft. Sie betreffen die Viskosität resp. die Anfangskonzentration, die Oberflächenspannung und das laminare Ausfliessen. An speziellen Problemen sind zu nennen: Sedimentation, Agglomeratbildung, Verstopfen und Verkrusten. Die Trocknung der relativ grossen Tropfen setzt eine lange Verweilzeit und eine genügend hohe zulässige Trocknungs-

temperatur voraus. Als Vorteile des Systems sind zu nennen: Granulatherstellung in einem Schritt, enges Kornspektrum, keine Staubbildung, deshalb auch keine Staubrückführung. Interessante Produkteigenschaften wie Rieselfähigkeit, Abriebfestigkeit, Benetzbarkeit etc.

### Formelzeichen

$a$	Freier Tropfenabstand	[m]
$d$	Durchmesser	[m]
$h$	Fallhöhe	[m]
$K_I$	Weber'sche Zähigkeitskennzahl	[-]
$n$	Frequenz	[s <sup>-1</sup> ]
$t$	Zeit	[s]
$u$	Geschwindigkeit	[m/s]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[m <sup>3</sup> /s]
$\eta$	Dynamische Viskosität	[kg/m·s]
$\lambda$	Wellenlänge	[m]
$\nu$	Kinematische Zähigkeit	[m <sup>2</sup> /s]
$\rho$	Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Oberflächenspannung	[kg/s <sup>2</sup> ]

### Kennzahlen

$Nu$	Nusselt-Zahl
$Pr$	Prandtl-Zahl
$Re$	Reynolds-Zahl
$Sc$	Schmidt-Zahl
$Sh$	Sherwood-Zahl

### Indices

D	Düse
F	Flüssigkeit
Opt	Optimal
S	Strahl
St	Störung
T	Tropfen

### Literatur

- 1 B.A. Klopovsky und V.M. Fridman: The low liquid pressure acoustic hydrodynamic transducer and its use in spraying processes, *Ultrasonics* (may 1976), pp. 107-110.
- 2 S. Wilce: Low turbulence piezoelectric driven atomizers, *American Society of Agricultural Engineers* (dec 1972), paper No. 72-643.
- 3 J. Thelen, W. Trommsdorff und H. Wiegand: Experimente zur Erzeugung von Flüssigkeitstropfen gleicher Grösse, *Deutsche Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt, Forschungsbericht* 67-91 (1967), 59 Seiten.
- 4 A. Haenlein: Über den Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles, *Forsch. Gebiete des Ing. Wesens* 2 (1931) 139.
- 5 C. Weber: Zum Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles, *Ztschr. f. angew. Math. und Mech.* 11 (1931) 136.
- 6 W. von Ohnesorge: Die Bildung von Tropfen an Düsen und die Auflösung flüssiger Strahlen, *Ztschr. f. angew. Math. und Mech.* 16 (1936) 355.
- 7 Lord Rayleigh: On the Instability of Jets, *Proc. Lond. Math. Soc.* 10 (1878).
- 8 N. Dombrowski und N.D. Neale: Formation of streams of uniform drops from fan spray pressure nozzles, *Aerosol Science* 5 (1974) 551.
- 9 W.E. Ranz und W.R. Marshall: Evaporation from drops, Part II, *Chemical Engr. Progress* 48 (1952) 173.

## Eine einfache Rechenmethode zur Bestimmung der Hydrodynamik eines Sprühturmes

B. Bühler \*, B. Covelli \* und F. Widmer \*\*, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich



B. Bühler



B. Covelli



F. Widmer

### Abstract

A model has been developed to predict the hydrodynamic behaviour of a liquid-liquid-spray column—drop size and hold-up—which is also valid for high hold-up near the flooding point of the column. The coefficients in the semi-empirical relations have been evaluated by experiments.

The function describing the drop diameter results from a combination of the relations for the formation of a single drop and for the drop formation in jet-break-up. The hold-up model is based on a force balance around the rising drop.

### 1. Einleitung

Zur Berechnung eines Sprühturmes als Extraktor oder als Wärmetauscher für zwei flüssige Phasen müssen neben den Durchsätzen die hydrodynamischen Grössen wie Tropfendurchmesser und Hold-up bekannt sein. Aus diesen beiden Grössen ergibt sich die Austauschfläche des Kontaktors.

Wohl existieren schon Arbeiten über die Ermittlung von Hold-up und Tropfengrösse [1, 2, 3, 4]. Ferrarini [5] hat schon vor einiger Zeit die bestehende Literatur gesichtet und für den Sprühturm ausgewertet. Für das Auslegen einer Anlage finden sich aber keine anwendbaren Berechnungsgrundlagen. Die bestehenden Modelle sind entweder zu kompliziert, oder sie wurden für andere Anlagentypen ermittelt. Zum Teil besitzen sie auch nur Gültigkeit für den Einzeltropfen.

Ziel der hier vorgestellten Arbeit war, eine einfache, globale Methode zu entwickeln, die die hydrodynamischen Berechnungsgrundlagen eines Sprühturmes liefert, das sind die Durchsätze, der Hold-up und die Tropfengrösse. Sie soll auch im Bereich hoher Hold-up gültig sein.

\* Dipl. ing. chem. B. Bühler, Dr. sc. tech. B. Covelli sind Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, CH-8092 Zürich

\*\* Prof. Dr. F. Widmer, Vorsteher des Institutes für Verfahrens- und Kältetechnik an der ETH, CH-8092 Zürich

### 2. Anlage und Messverfahren

#### 2.1. Die Versuchsanlage

Das Schema der Versuchsanlage ist in Abb. 1 dargestellt. Die Glaskolonne besitzt einen Durchmesser von 0.1 m bei einer totalen Länge von ca. 3.2 m und einer wirksamen Länge von 2.3 m. Als kontinuierliche Phase wurde Wasser gewählt, welches die Kolonne von oben nach unten durchströmt. Durch einen Düsenboden unten in der Kolonne wird ein Öl (*Esso Somentor*) dispergiert, welches am oberen Ende der Kolonne koalesziert und abfließt. In den Düsenboden konnten total 192 Düsen mit variablem Durchmesser eingesetzt werden. Durch die Ausdehnung des Düsenbodens war

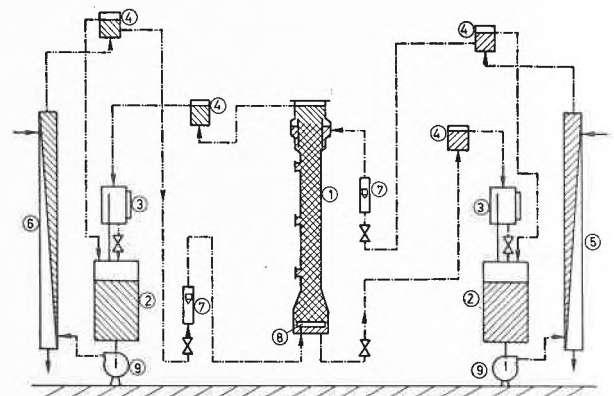


Abb. 1: Schema der Versuchsanlage.

////// ——— kontinuierliche Phase: Wasser  
 \\\\\\\ ——— disperse Phase: Öl

- 1 Glaskolonne
- 2 Vorratsbehälter
- 3 geeichtes Messgefäss mit Niveauanzeige und Überlauf
- 4 Niveaugefäss
- 5 Heizung
- 6 Kühlung
- 7 Durchflussmesser
- 8 Düsenboden
- 9 Pumpe

auch die konische Erweiterung am untern Ende der Kolonne bedingt. Der Sprühturm wurde als Wärmetauscher betrieben, wobei Wärme vom Wasser an das Öl übertragen wurde.

2.2. Hold-up-Messeinrichtung

Der Hold-up wurde über die statische Druckdifferenz in der Kolonne ermittelt. Zur Messung diente die in Abb.2 dargestellte Einrichtung. Die Messleitungen

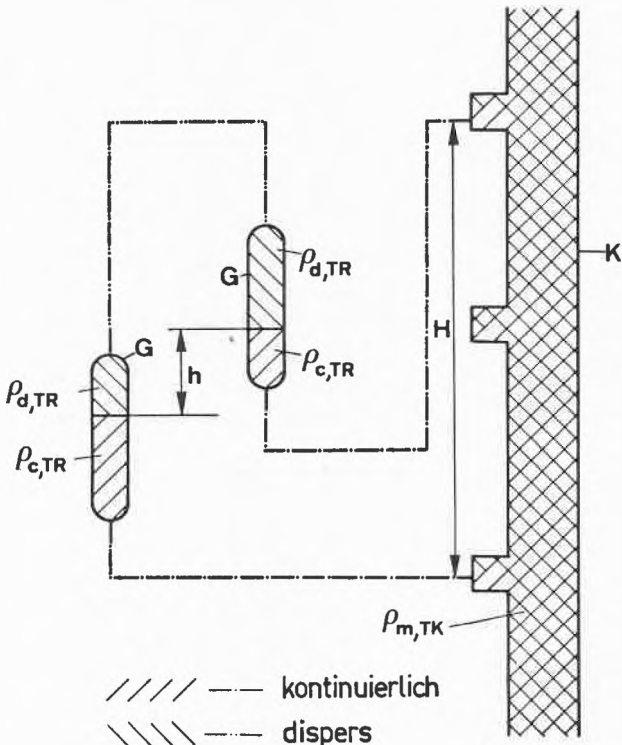


Abb.2: Hold-up-Messeinrichtung, K = Kolonne, G = Messgefäß.

waren mit Wasser, entsprechend der kontinuierlichen Phase, gefüllt. Als Sperrmedium wurde analog der dispersen Phase Öl verwendet. Zu beachten sind die Temperaturdifferenzen, die zwischen Kolonne und Messeinrichtung bestehen und denen bei der Bestimmung der Flüssigkeitsdichten Rechnung getragen werden musste. Aus einer Betrachtung der statischen Flüssigkeitsdrücke, unter Vernachlässigung der dynamischen Druckanteile, ergibt sich:

$$H \cdot g \cdot \rho_{c,TR} - h \cdot g \cdot \rho_{c,TR} = H \cdot g \cdot \rho_{m,TK} - h \cdot g \cdot \rho_{d,TR} \quad (1)$$

Ferner gilt:

$$\rho_{m,TK} = \epsilon_d \cdot \rho_{d,TK} + (1 - \epsilon_d) \cdot \rho_{c,TK} \quad (2)$$

Aus Gl. (1) und Gl. (2) folgt:

$$\epsilon_d = \frac{1}{(\rho_{c,TK} - \rho_{d,TK})} \cdot \left[ \frac{h}{H} \cdot (\rho_{c,TR} - \rho_{d,TR}) - (\rho_{c,TR} - \rho_{c,TK}) \right] \quad (3)$$

Neben der Höhe *h* müssen also auch die mittlere Temperatur in der Kolonne *TK* und die Umgebungstemperatur *TR* gemessen werden, um die entsprechenden Dichten zu ermitteln.

2.3. Bestimmung des mittleren Tropfendurchmessers

Im oberen Drittel der Kolonne wurden entsprechend Abb. 3 die Tropfen fotografiert. Die Kamera war auf

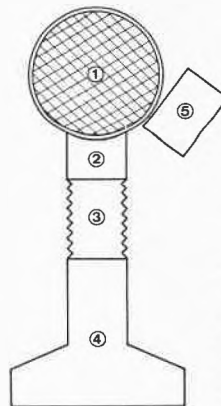


Abb.3: Aufsicht auf Tropfenmesseinrichtung mit 1 Kolonnenquerschnitt 2 Wasserkasten 3 Balg 4 Kamera 5 Blitzgerät

den Bereich unmittelbar hinter der Kolonnenwand fokussiert. Der eingesetzte Wasserkasten verhinderte eine Verzerrung durch die gekrümmte Kolonnenwand. Pro Versuch wurden mehrere Bilder aufgenommen und ausgewertet. Die auf Papier vergrößerten Tropfenbilder wurden mit Hilfe eines Teilchenzählers ausgewertet. Als mittlerer Durchmesser wurde das arithmetische Mittel aller Messungen gewählt. Diese Vereinfachung ist im vorliegenden Fall möglich, da es sich zeigte, dass die Abweichungen zwischen dem arithmetisch gemittelten Durchmesser und dem mittleren Durchmesser nach Sauter infolge des sehr engen Tropfengrößenspektrums vernachlässigbar klein sind:  $D_T \approx D_S$ .

3. Die Berechnung des Tropfendurchmessers

Wie aus Abb.4 [ $D_T = f(V_d^*)$ ] hervorgeht, zeigt der Tropfendurchmesser keine signifikante Abhängigkeit vom Durchsatz der kontinuierlichen Phase. Es muss also möglich sein, den Tropfendurchmesser als Funk-

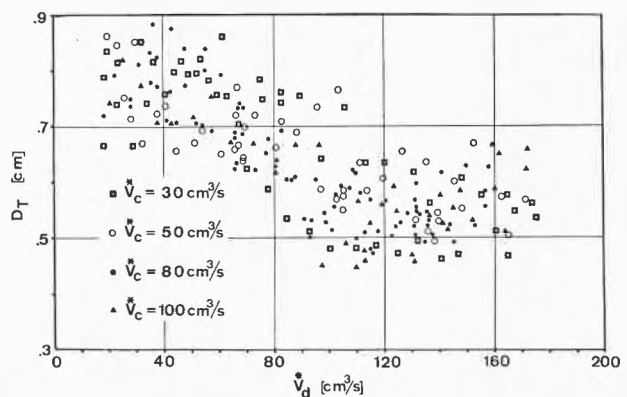


Abb.4: Gemessener Tropfendurchmesser  $D_T$  in Abhängigkeit vom Öldurchsatz  $V_d^*$  für verschiedene Volumenströme der kontinuierlichen Wasserphase  $V_c = 30, 50, 80, 100 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

tion des Durchsatzes der dispersen Phase, der Anzahl Düsen und deren Durchmesser und der Stoffgrößen anzugeben. Während bei kleinem Öldurchsatz die Tropfen sich an den Düsen einzeln bilden, entstehen die Tropfen bei hohen Öldurchsätzen aus dem zerfallenden Strahl, dazwischen liegt ein Gebiet, in dem beide Entstehungsarten auftreten. Dieses Mischgebiet ergibt sich für totale Öldurchsätze durch die Kolonne ungefähr zwischen  $60 \text{ cm}^3/\text{s}$  und  $140 \text{ cm}^3/\text{s}$ . Izzard [1] stellte die Bilanz für die auf den entstehenden Tropfen einwirkenden Kräfte auf und erhielt folgende Beziehung für die resultierende Nettokraft  $F$  auf den Tropfen an der Düse:

$$F = V_i \cdot g \cdot (\rho_c - \rho_d) + \frac{4}{3} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot \rho_d}{2 \cdot \rho_d + \rho_c}\right) \cdot \left(\frac{4 \cdot V_d^* \cdot \rho_d}{N_d^2 \cdot \pi \cdot D_d^2}\right) - 2 \cdot \pi \cdot x_i \cdot \sigma \cdot \sin \varphi_i - \frac{2 \cdot V_d^* \cdot \eta_c}{N_d \cdot x_{\max}} \cdot \left(\frac{\eta_c + 1.5 \cdot \eta_d}{\eta_c + \eta_d}\right) \quad (4)$$

Nettokraft = Auftrieb + Beschleunigung - Grenzflächenspannung - Widerstand

Der Tropfen löst sich von der Düse ab, wenn die Nettokraft grösser als null wird. Unter der Annahme, dass der Tropfen an der Düsenkante abreißt, gilt ( $F = 0$ ):

$$D_T^3 = \frac{6}{\pi \cdot g \cdot \Delta \rho} \cdot \left[ \pi \cdot D_d \cdot \sigma + \frac{2 \cdot V_d^* \cdot \eta_c}{N_d \cdot D_d} \cdot \left(\frac{\eta_c + 1.5 \cdot \eta_d}{\eta_c + \eta_d}\right) - \frac{16 \cdot V_d^* \cdot \rho_d}{3 \cdot N_d^2 \cdot \pi \cdot D_d^2} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot \rho_d}{2 \cdot \rho_d + \rho_c}\right) \right] \quad (5)$$

Diese Beziehung wurde für den Einzeltropfen hergeleitet ohne Berücksichtigung der Einflüsse durch andere Tropfen. Erwartungsgemäss stimmen die gerechneten Durchmesser nur für kleine Öldurchsätze mit den gemessenen überein.

Christiansen und Hixson [6, 12] haben für die aus dem Strahl gebildeten Tropfen gefunden:

$$\frac{D_T}{D_d} = 2.07 \cdot \frac{1}{0.485 \cdot E\ddot{o} + 1} \quad E\ddot{o} < .615 \quad (6A)$$

$$\frac{D_T}{D_d} = 2.07 \cdot \frac{1}{1.51 \cdot E\ddot{o}^{1/2} + .12} \quad E\ddot{o} > .615 \quad (6B)$$

$$E\ddot{o} = \frac{g \cdot \Delta \rho \cdot D_d^3}{\sigma} \quad (\text{Eötvös-Zahl})$$

Mit diesen Beziehungen lassen sich die Tropfendurchmesser für hohe Öldurchsätze mit vernünftiger Genauigkeit berechnen. Im Mischgebiet, wo sich die Tropfen einzeln wie aus dem Strahl bilden, lassen sich die Gleichungen (5) und (6) wie folgt kombinieren:

$$D_T = [a \cdot D_T(\text{Izzard}) + (1-a) \cdot D_T(\text{Eötvös})] \cdot (\alpha_4 / N_d)^{\alpha_3} \quad (7)$$

wobei

$$\alpha = \alpha_1 \cdot V_d^* \cdot N_d + \alpha_2$$

Die Koeffizienten  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  wurden aus einem Teil der experimentellen Daten durch eine nichtlineare Regression ermittelt:

$$\alpha_1 = -8.6414 \cdot 10^{-5} \quad \alpha_2 = +1.3186 \\ \alpha_3 = +4.5394 \cdot 10^{-2} \quad \alpha_4 = +90.0$$

Falls  $\alpha$  grösser 1 wird, soll  $\alpha = 1$  gesetzt werden. Der letzte Term in Gleichung (7) berücksichtigt den Einfluss der Anzahl Düsen auf den Tropfendurchmesser.

#### 4. Die Hydrodynamik des aufsteigenden Tropfens

Für einen umströmten Tropfen der Masse  $V_T \cdot \rho_d$  und dem Volumen  $V_T$  nimmt die allgemeine Kräftebilanz in z-Richtung folgende Gestalt an [7, 8, 9]:

$$V_T \cdot \rho_d \cdot \frac{dw_d}{dt} = -V_T \cdot \frac{dp}{dz} + \gamma \cdot V_T \cdot \rho_c \cdot \frac{d(w_c - w_d)}{dt} - V_T \cdot \rho_d \cdot g + \mathcal{R} \cdot (w_c - w_d) \quad (8)$$

Beschleunigung = - Druckabfall + verdrängte Masse - Gravitation + Reibungswiderstand

Durch den Faktor  $\gamma$  wird die scheinbare Masse um den Tropfen bezüglich der verdrängten Masse  $V_T \cdot \rho_c$  berücksichtigt und  $\mathcal{R}$  soll als Widerstandsbeiwert aufgefasst werden. Bei der beschriebenen Versuchskolonne erreichen die Tropfen schon nach kurzer Zeit ihre stationäre Aufstiegsgeschwindigkeit. In diesem interessierenden stationären Fall ( $dw_d = 0$ ) vereinfacht Gleichung (8) sich zu:

$$V_T \cdot \frac{dp}{dz} = \mathcal{R} \cdot (w_c - w_d) - V_T \cdot \rho_d \cdot g \quad (9A)$$

mit:

$$\mathcal{R} = \frac{\pi}{8} \cdot D_T^2 \cdot \rho_c \cdot c_D \cdot |w_c - w_d| \quad (9B)$$

$$V_T = \frac{\pi}{6} \cdot D_T^3 \quad (9C)$$

Wie oben erwähnt, wird bei der Messung des Hold-up der statische Druckabfall mit der homogenen Dichte  $\rho_m$  bestimmt

$$\frac{dp}{dz} = \rho_m \cdot g = [\varepsilon_d \cdot \rho_d + (1 - \varepsilon_d) \cdot \rho_c] \cdot g \quad (10)$$

Mit Hilfe der Definitionsgleichung für  $\varepsilon_d$ :

$$\varepsilon_d = \frac{M_d^*}{w_d \cdot \rho_d \cdot \pi \cdot R^2} \quad (11)$$

lässt sich Gleichung (10) umformen zu:

$$\frac{dp}{dz} = g \cdot \rho_c + \frac{g \cdot M_d^* \cdot (1 - \rho_c / \rho_d)}{\pi \cdot R^2 \cdot w_d} \quad (12)$$

Wird dieser Druckgradient in Gleichung (9) eingesetzt und zugleich das Vorzeichen der gegenströmenden kontinuierlichen Phase berücksichtigt, ergibt sich eine Beziehung für die stationäre Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit.

$$w_d = \sqrt{\frac{4 \cdot D_T \cdot g \cdot (\varrho_c - \varrho_d) \cdot (1 - \varepsilon_d)}{3 \cdot \varrho_c \cdot c_D}} - w_c \quad (13)$$

Mit der Kontinuitätsbeziehung:

$$\dot{V}_c^* = w_c \cdot \left( \pi \cdot R^2 - \frac{\dot{V}_d^*}{w_d} \right) \quad (14)$$

und Gleichung (11) findet man mit Gl. (13) eine implizite Gleichung für die Geschwindigkeit  $w_d$ , respektive für den Volumendurchsatz der dispersen Phase als Funktion des Durchsatzes der kontinuierlichen Phase und des Hold-up.

Abschliessend ist noch der Widerstandsbeiwert  $c_D$  in Gl. (13) näher zu betrachten, der sowohl die Reibungskräfte zwischen der kontinuierlichen Phase und dem Einzeltröpfchen als auch die gegenseitige Beeinflussung der Tropfen berücksichtigen soll. Aufgrund dimensionsloser Betrachtungen [10] wurde ein empirischer Ausdruck mittels eines nichtlinearen Ausgleichprogrammes gefunden, das sich auf die oben vorgestellten Beziehungen (8) bis (13) abstützte.

$$c_D = e^{a_1} \cdot \left( \frac{Re}{10^3} \right)^{a_2} \cdot \left( \frac{5 \cdot (\varrho_c - \varrho_d)}{\varrho_c} \right)^{a_3} \cdot We^{a_4} \cdot \left( \frac{\eta_c}{\eta_d} \right)^{a_5} \quad (15A)$$

$$\begin{aligned} a_1 &= 4.131 & a_3 &= -11.282 & a_5 &= 3.338 \\ a_2 &= 2.200 & a_4 &= -1.629 \end{aligned}$$

mit

$$Re = \frac{D_T \cdot \varrho_c \cdot (w_c + w_d)}{\eta_c} \quad (15B)$$

$$We = \frac{D_T \cdot \varrho_c \cdot (w_c + w_d)^2}{\sigma} \quad (15C)$$

Die Koeffizienten im Ansatz (15A) wurden durch Angleichung ermittelt; bei den rund 250 ausgewerteten Messungen sind die Abweichungen zwischen Theorie und Messung zum grössten Teil kleiner 15%.

### 5. Berechnungsverfahren für den Hold-up

Aus den Gleichungen (11) und (14) folgt für die Relativgeschwindigkeit:

$$w_R = w_d + w_c = \frac{1}{\pi \cdot R^2} \cdot \left( \frac{\dot{V}_d^*}{\varepsilon_d} + \frac{\dot{V}_c^*}{(1 - \varepsilon_d)} \right) \quad (16)$$

Für die nachfolgend beschriebene Iterationsrechnung wird Gleichung (13) unter Einbezug von (16) zum Iterationskriterium umgewandelt:

$$Res = \sqrt{\frac{4 \cdot D_T \cdot g \cdot (\varrho_c - \varrho_d) \cdot (1 - \varepsilon_d)}{3 \cdot \varrho_c \cdot c_D}} - w_R \quad (17)$$

Vorgegeben sind die Durchsätze der kontinuierlichen und der dispersen Phase  $\dot{V}_{c,ex}^*$ , resp.  $\dot{V}_{d,ex}^*$ . Aus numerischen Gründen empfiehlt es sich, die Iterationsrechnung der Gleichung (17) nicht mit dem Hold-up  $\varepsilon_d$  durchzuführen, genauere Resultate ergeben sich bei einer Iteration von  $\dot{V}_d^*$ . Deshalb wird aus dem Durchsatz der dispersen Phase  $\dot{V}_{d,ex}^*$  ein Hold-up  $\varepsilon_d$  geschätzt,

aus diesem  $\varepsilon_d$  folgt ein Schätzwert für  $\dot{V}_d^*$ . Aus  $\dot{V}_{c,ex}^*$ ,  $\varepsilon_d$ ,  $\dot{V}_d^*$  wird mit Gleichung (16) die Relativgeschwindigkeit  $w_R$  gerechnet, aus Gl. (7) der Tropfendurchmesser  $D_T$ , aus Gl. (15) der Widerstandsbeiwert  $c_D$  und aus Gl. (17) schliesslich folgt die Grösse *Res*. Die Werte für  $\dot{V}_d^*$  werden solange variiert, bis die relative Änderung von *Res* einen Wert kleiner oder gleich 0.01 annimmt. Als schnelle Methode hat sich die sogenannte Sekantenmethode erwiesen [11], wobei mit Hilfe der Sekanten approximativ der Nullpunkt für *Res* gesucht wird. So wird der zu den vorgegebenen Werten  $\dot{V}_{c,ex}^*$  und  $\varepsilon_d$  gehörende Wert für  $\dot{V}_d^*$  ermittelt. Diese Grösse wird mit dem geforderten Wert für  $\dot{V}_{d,ex}^*$  verglichen und daraus ein neuer Wert für  $\varepsilon_d$  geschätzt. Auch zu diesem  $\varepsilon_d$  wird wieder mit oben beschriebenem Sekantenverfahren die zugehörige Grösse  $\dot{V}_d^*$  errechnet. Die Iterationen werden durchgeführt, bis der relative Fehler zwischen dem gerechneten Wert  $\dot{V}_d^*$  und dem vorgegebenen Wert  $\dot{V}_{d,ex}^*$  kleiner oder gleich 0.01 wird. Der hier beschriebene Rechengang ist in Abb. 5 schematisch dargestellt.

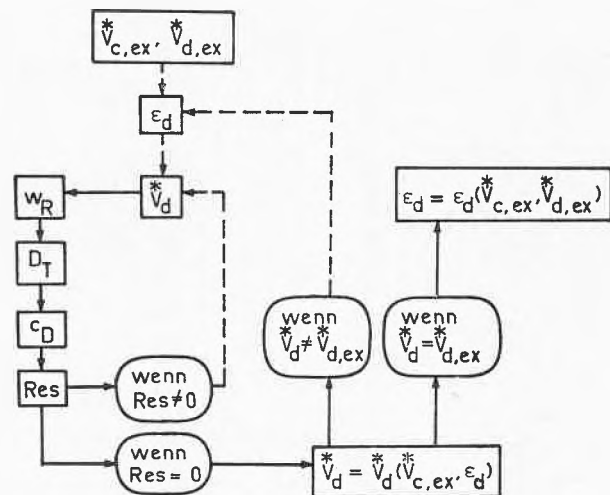


Abb.5: Flussdiagramm für das Rechenprogramm zur Bestimmung des Hold-up  $\varepsilon_d$  bei gegebenen Volumendurchsätzen  $\dot{V}_c^*$ ,  $\dot{V}_d^*$ .

### 6. Resultate

Für ca. 250 Versuche wurden der Hold-up der dispersen Phase  $\varepsilon_d$  und der Tropfendurchmesser  $D_T$  aus den beiden Durchsätzen und den Stoffgrössen resp. den Temperaturen berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen.

In Tabelle 1 sind die Bereiche der unabhängigen Variablen aufgezeichnet. Die Stoffwerte wie Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung wurden aus den Temperaturen errechnet. Die entsprechenden Funktionen wurden aus tabellierten, resp. experimentellen Werten ermittelt. Die Stoffgrössen bei 20°C sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1: Bereiche der unabhängigen Variablen, innerhalb denen die Messungen durchgeführt wurden.

	$\dot{V}_c$	$\dot{V}_d$	$T$
untere Grenze	30 cm <sup>3</sup> /s	20 cm <sup>3</sup> /s	15 °C
obere Grenze	100 cm <sup>3</sup> /s	180 cm <sup>3</sup> /s	73 °C

Tabelle 2: Stoffwerte von Wasser und Esso Somentor bei 20 °C.

	$\rho$	$\eta$	$\sigma$
Wasser	.998 g/cm <sup>3</sup>	.0100 g/cm · s	33.0 dyn/cm
Öl	.808 g/cm <sup>3</sup>	.0189 g/cm · s	

Die Zusammenstellung der gerechneten und gemessenen Werte für den Hold-up  $\epsilon_d$  in Abb. 6 beweist die Gültigkeit des vorangehend beschriebenen Berechnungsverfahrens. Es kann für kleine Hold-up resp. Öl-

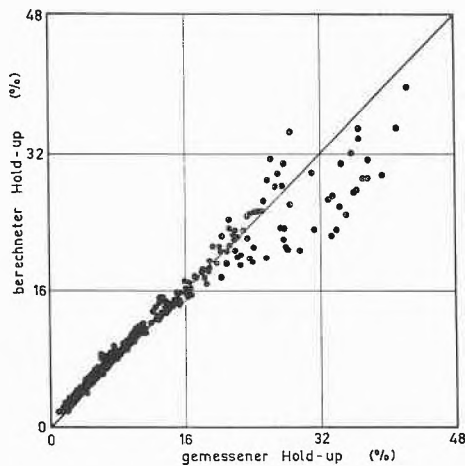


Abb. 6: Vergleich des nach Gleichung (16) und (17) berechneten mit dem gemessenen Hold-up  $\epsilon_d$ .

durchsätze wie auch für grössere Hold-up resp. höhere Öldurchsätze verwendet werden. Das für die Anwendung des Sprühurmes interessante Gebiet liegt sicher im Bereich der höheren Öldurchsätze, da in diesem Gebiet auch die relative Austauschfläche, sei es für den Stofftransport oder für den Wärmetransport, ebenfalls grösser ist. Abb. 7 zeigt den Vergleich der gerechneten und gemessenen Tropfendurchmesser. Die gefundene Übereinstimmung ist zufriedenstellend, vor allem wenn man bedenkt, dass die Messgenauigkeit der Tropfendurchmesser  $\pm 10\%$  betrug.

Eine Schwierigkeit ergab sich beim Berechnen des Hold-up für höhere Öldurchsätze, für die teilweise keine Werte für den Hold-up durch Iteration ermittelt werden konnten. Dieses Problem soll mit Hilfe der Abb. 8 erläutert werden. Dargestellt ist der Volumendurchsatz der dispersen Phase  $\dot{V}_d$  als Funktion des Hold-up  $\epsilon_d$ , für vier verschiedene Wasserdurchsätze  $\dot{V}_c = 30, 50, 80, 100$  cm<sup>3</sup>/sec bei einer Temperatur von 50 °C. Die abgebildeten Kurven besitzen nur Gültig-

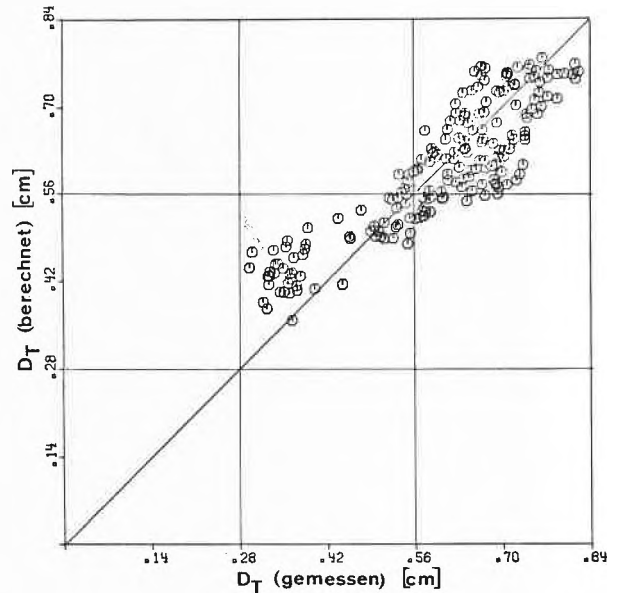


Abb. 7: Vergleich der nach Gleichung (7) berechneten mit den gemessenen Tropfendurchmesser  $D_T$ .

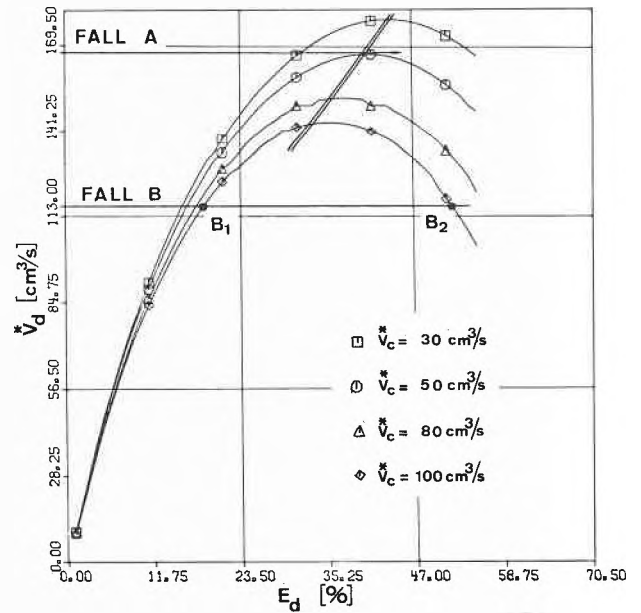


Abb. 8: Der Volumendurchsatz der dispersen Phase  $\dot{V}_d$  als Funktion des Hold-up  $\epsilon_d$  bei  $T = 50$  °C, für verschiedene Volumenströme der kontinuierlichen Wasserphase  $\dot{V}_c = 30, 50, 80, 100$  cm<sup>3</sup>/s. Im Fall A ( $\dot{V}_c = 50$  cm<sup>3</sup>/s) resultiert keine numerische Lösung, im Fall B ( $\dot{V}_c = 100$  cm<sup>3</sup>/s) dagegen ergeben sich zwei numerische Lösungen ( $B_1, B_2$ ), wovon nur eine gültig ist ( $B_1$ ).

keit links der eingezeichneten Gerade, welche ungefähr der Flutgrenze entspricht. Alle Messungen liegen in diesem bezeichneten Gebiet. Liegt nun der Wert des vorgegebenen Volumensstromes  $\dot{V}_d$  in der Nähe des Maximums der Kurve oder gar ein bisschen darüber (die Messungenauigkeiten sind in der Kurve und in  $\dot{V}_d$  enthalten), kann kein Schnittpunkt mit der Kurve und so auch kein Wert für den Hold-up  $\epsilon_d$  gefunden wer-

den. Grafisch allerdings lässt sich auch in diesem Falle eine angenäherte Lösung ermitteln. Numerisch könnte der Hold-up nur gefunden werden, wenn der Wert von  $V_d^*$  geringfügig verkleinert würde.

Aus diesen Ermittlungen geht hervor, dass die hier vorgestellte Rechenmethode für die Planung und Auslegung von Flüssig-Flüssig-Sprühwürmen benutzt werden kann. Für eine andere Kolonnengeometrie könnte es unter Umständen nötig sein, durch wenige Versuche die angeglichenen Koeffizienten neu zu ermitteln.

Vorliegende Arbeit wurde ermöglicht durch die finanzielle Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.510.71). Für diese Unterstützung sei an dieser Stelle gedankt.

### Symbole

$a$	Konstante, Hilfsgrösse	[—]
$c_D$	Widerstandsbeiwert	[—]
$D$	Durchmesser	[cm]
$g$	Erdbeschleunigung	[cm/sec <sup>2</sup> ]
$h, H$	Höhen	[cm]
$M$	Masse	[g]
$\dot{M}$	Massenstrom	[g/sec]
$N_d$	Anzahl Düsen in der Düsenplatte	[—]
$p$	Druck	[dyn/cm <sup>2</sup> ]
$R$	Kolonnenradius	[cm]
$t$	Zeit	[sec]
$T$	Temperatur	[°C]
$V$	Volumen	[cm <sup>3</sup> ]
$\dot{V}$	totaler Volumenstrom einer Phase	[cm <sup>3</sup> /sec]
$w$	Lineargeschwindigkeit	[cm/sec]
$x$	Koordinate quer zur Düsenachse	[cm]
$z$	Koordinate längs der Kolonne	[cm]
$\alpha$	Koeffizient, Hilfsgrösse	[—]
$\gamma$	Virtueller Massenfaktor	[—]
$\varepsilon$	Hold-up	[—]
$\eta$	dynamische Viskosität	[g/cm·sec]
$\xi$	Widerstandsterm	[g/sec]
$\rho$	Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Grenzflächenspannung	[dyn/cm]
$\varphi$	Krümmungswinkel beim Tropfen	[Grad]

### Indices

c:	kontinuierliche Phase
d:	disperse Phase, Düse
ex:	experimentell
i:	Bilanzgebiet beim entstehenden Tropfen
T:	Tropfen
TR:	Raumtemperatur
TK:	Mitteltemperatur der Kolonne

### Literaturverzeichnis

- 1 Izard, J. A.: Prediction of Drop Volumes in Liquid-Liquid-Systems, *AIChE Journal* 18 (1972) 3, 634/638.
- 2 Thornton, J. D.: Spray liquid-liquid extraction columns: Prediction of limiting holdup and flooding rates, *Chem. Engng. Sci.* 5 (1956) 5, 201/208.
- 3 Mizek, T.: Design and normal flows through a column extractor, *Int. chem. Engng.* 14 (1974) 1, 107/112.
- 4 Perrut, M. und Loutaty, R.: Drop Size in a Liquid-Liquid Dispersion: Formation in Jet Break-up, *Chem. Eng. Journal* 3 (1972) 1, 286/293.
- 5 Ferrarini, R.: Die Berechnung der Strömung und des Wärmetausches in Flüssig-Flüssig-Sprühkolonnen, Diss. ETH 4650 (1972).
- 6 Christiansen, R. M. und Hixon, A. N.: Breakup of a Liquid Jet in a Denser Liquid, *Ind. Eng. chem.* 49 (1957) 6, 1017/1024.
- 7 Bailey, J. E.: Particle Motion in Rapidly Oscillating Flows, *Chem. Engng. Sci.* 29 (1974) 3, 767/773.
- 8 Covelli, B.: Der kritische Durchsatz bei der adiabaten Entspannung einer Dreiphasen-Zweikomponenten-Strömung durch Blenden, Diss. ETH 5827 (1976).
- 9 Chawla, J. M. und von Böckli, P.: Kritische Massenstromdichte von Flüssigkeits-Gasgemischen, *Chemie Ing. Techn.* 43 (1971) 20, 1106/1108.
- 10 Grassmann, P.: Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik, Verlag Sauerländer Aarau und Frankfurt a. M., 2. Auflage (1970).
- 11 Björk, Å. und Dahlquist, G.: Numerische Methoden, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien 1972.
- 12 Treybal, R. E.: Liquid Extraction. McGraw-Hill, New York 1963.

## Wärmeaustausch an Nicht-Newtonischen Flüssigkeiten in Apparaten mit rotierenden Elementen

Y. Trouilhet\* und F. Widmer\*\*, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich



Y. Trouilhet

### Abstract

A model for the flow and heat exchange in different rotative apparatus in chemical engineering is presented. The heat of dissipation, the non-Newtonian behaviour and the temperature dependence of the viscosity are taken in account in this model. The rotor power, heat flux at the walls and temperature profiles in the liquid are determined as function of the rotor speed, wall temperatures, physical constants of the liquid and gap geometry.

\* Dr. Ing. Y. Trouilhet, früherer Mitarbeiter des Institutes für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich, z. Zt. Mitarbeiter des Battelle Memorial Institut, CH-1227 Genf

\*\* Prof. Dr. F. Widmer, Vorsteher des Institutes für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, CH-8092 Zürich

### Zusammenfassung

Es wird ein Modell für den Wärmeaustausch in Apparaten mit rotierenden Elementen entwickelt, welches die Dissipationswärme, das Nicht-Newtonsche Verhalten der Flüssigkeit und die Temperaturunabhängigkeit der Viskosität berücksichtigt. Für den Fall einer Couetteströmung werden die Rotorleistung, der Wärmeübergang an die begrenzenden Wandungen und der Temperaturverlauf in der mechanisch beeinflussten Flüssigkeit theoretisch in Abhängigkeit der Rotordrehzahl, Spaltgeometrie, Wandtemperatur und der Stoffkennwerte abgeleitet.

### 1. Einleitung

In vielen verfahrenstechnischen Apparaten, die mit rotierenden Wellen oder Elementen ausgerüstet sind, wie Dünnschichtapparate, Extruder, Kneter, Pumpen, wird die zu behandelnde Flüssigkeit mechanisch zwischen einem äusseren festen Zylinder und den inneren rotierenden Wandungen beeinflusst. Oft werden diese Apparate für die Verarbeitung von Flüssigkeiten mit hohen Viskositäten und Nicht-Newtonschem Verhalten, wie sie in der Kunststoff-, Nahrungsmittel- und petrochemischen Industrie auftreten, eingesetzt. Dabei kann bei den hohen mechanischen Scherbeanspruchungen der viskosen Flüssigkeit eine vielfach beträchtliche, durch innere Reibung bewirkte Dissipationswärme in der Flüssigkeit erzeugt werden, die im Grenzfall gleich der von aussen zugeführten Rotorantriebsenergie ist. Diese Erscheinung wirkt sich in einem Temperaturanstieg der Flüssigkeit und bei stark temperaturabhängiger Viskosität in einer abnehmenden Rotorantriebsleistung aus.

Für die Auslegung und Dimensionierung der beschriebenen Apparate ist es von Bedeutung, bei stationären Verhältnissen einerseits den Verlauf der Temperatur und der Scherbeanspruchung in der beeinflussten Flüssigkeitsschicht zu kennen, um Produktschädigungen zu vermeiden, und andererseits die Betriebsbedingungen wie Wärmeübergang an die begrenzenden Wände und Rotorantriebsleistung usw. berechnen zu können. Mit Hilfe eines Modells für die Couetteströmung, welches die Integration der in differentieller Form abgeleiteten Impuls- und Energiegleichungen ermöglicht, werden mit der vorliegenden Untersuchung Lösungen für diese Problemstellung unter Berücksichtigung der Scher- und Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsviskosität und der Spaltgeometrie erarbeitet.

### 2. Beschreibung des Modells und Ermittlung des Temperatur- und Geschwindigkeitsverlaufes

Die Strömung in verschiedenen verfahrenstechnischen Apparaten, die mit rotierenden Wellen oder Elementen ausgerüstet sind, kann meist abschnittsweise durch eine zylindrische Couetteströmung idealisiert werden. Diese tritt zwischen zwei coaxialen Zylindern, von denen der innere mit gleichbleibender Geschwindigkeit rotiert, auf (Abb. 1). In einem Dünnschichtverdampfer kann diese Modellströmung zur Beschreibung der Verhältnisse zwischen Rotorblättern und der zylindrischen

Wand benützt werden [1]. In einem Ko-Kneter tritt diese Strömung abschnittsweise im Spalt zwischen Rotor und Stator auf [2] und in einer Rührereinrichtung für viskose Flüssigkeiten (Wendelrührer) können die Vorgänge zwischen der teilweise mit dem Rührer rotierenden Flüssigkeit und der begrenzenden Wand angenähert durch eine Couetteströmung beschrieben werden [3].



Abb. 1: Schematische Darstellung der Couette-Strömung im Ringraum zwischen innerem rotierendem und äusserem ruhendem Zylinder.

Für die Couetteströmung nach Abb. 1 werden die folgenden Voraussetzungen angenommen (Bezeichnungen im zylindrischen Koordinatensystem):

- laminare Strömung
- stationäre Verhältnisse ( $\partial/\partial t = 0$ )
- axialsymmetrische Strömung ( $\partial/\partial \theta = 0$ )
- keine Geschwindigkeits- und Temperaturgradienten in axialer Richtung ( $\partial/\partial z = 0$ )
- axiale Geschwindigkeit gleich null ( $v_z = 0$ )
- Dichte  $\rho$  und Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  der Flüssigkeit von der Temperatur unabhängig.

Damit vereinfachen sich die Differentialgleichungen für die Erhaltung des Impulses und der Energie der Couetteströmung zu folgender Form [4] mit  $\tau_{r\theta} = \tau$  und  $v_\theta = v$ .

$$\frac{d}{dr} (r^2 \tau) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \dot{q}_r) + \tau r \frac{d}{dr} \left( \frac{v}{r} \right) = 0 \quad (2)$$

Für die Beschreibung des Nicht-Newtonschen Fließverhaltens der Flüssigkeit wird das Ostwald de Waele'sche Potenzgesetz mit der von der Temperatur abhängigen Bezugviskosität  $\eta_0$  und dem temperaturunabhängigen Flüssigkeitsindex  $n$  angenommen. Die Temperaturabhängigkeit von  $\eta_0$  wird über eine exponentielle Funktion dargestellt, so dass sich als allgemeines Fließgesetz ergibt:

$$\tau = - \eta_0 e^{-bT} |D|^{n-1} D \quad (3)$$

$$D = r \frac{d}{dr} \left( \frac{v}{r} \right) \quad (4)$$

Die angenommenen Voraussetzungen für die Couetteströmung nach Abb. 1 führen zu folgenden Randbedingungen am inneren und äusseren Zylinder ( $r_i$ ,  $r_a$ ):

$$r = r_i, \quad v = \Omega r_i, \quad T = T_i \quad (5)$$

$$r = r_a, \quad v = 0, \quad T = T_a \quad (6)$$

Mit Hilfe der dimensionslosen Variablen

$$x = r/r_i, \quad V = v_0/\Omega r_i, \quad \theta = \frac{T - T_i}{T_a - T_i} \quad (7)$$

lassen sich die Gleichungen (1) (2) und die Randbedingungen (5) (6) zusammen mit den folgenden 4 dimensionslosen Kennzahlen  $Br$ ,  $B$ ,  $k$  und  $n$

$$Br = \frac{\eta_i r_i^2 \Omega^{n+1}}{\lambda (T_a - T_i)}, \quad B = b(T_a - T_i), \quad k = \frac{r_a}{r_i}, \quad n \quad (8)$$

in dimensionsloser Form darstellen:

$$\frac{\partial}{\partial x} x^2 e^{-B\theta} \left| x \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{V}{x} \right) \right|^{n-1} x \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{V}{x} \right) = 0 \quad (9)$$

$$\frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left( x \frac{d\theta}{dx} \right) + Br \cdot e^{-B\theta} \left| x \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{V}{x} \right) \right|^{n+1} = 0 \quad (10)$$

$$x = 1: \quad V = 1; \quad \theta = 0 \quad (11)$$

$$x = k: \quad V = 0; \quad \theta = 1 \quad (12)$$

Die *Brinkman-Zahl* nach Beziehung (8) kann als Verhältnis zwischen Dissipationswärme und durch Wärmeleitung übertragene Wärme beschrieben werden.

Die Integration des Gleichungssystems (9) (10) unter Berücksichtigung der Randbedingungen (11) (12) führt zu folgenden Beziehungen für den Temperatur- und Geschwindigkeitsverlauf als Funktion des dimensionslosen Radius  $x$  und der 4 eingehenden dimensionslosen Kennzahlen  $Br$ ,  $B$ ,  $k$ ,  $n$ :

$$\theta = \frac{n}{B} \ln \left( \frac{2 n c_2^2 c_3 x^{c_2 + \frac{2}{n}}}{Br B c_1 \frac{n+1}{n} (1 + c_3 x^{c_2})^2} \right) \quad (13)$$

$$V = \frac{2 n c_2 x}{Br B c_1} \left( \frac{1}{1 + c_3 x^{c_2}} + c_4 \right) \quad (14)$$

Für die nähere Ableitung von Gleichungen (13) und (14) sei auf die Promotionsarbeit von *Y. Trouilhet* [5] verwiesen. Die Integrationskonstanten  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  und  $c_4$  lassen sich nach folgenden Gleichungen bestimmen:

Für  $n \neq 1$  wird  $c_2$ :

$$c_2 = \frac{\frac{2 n}{Br B} \left( e^{\frac{B}{2n} k - \frac{c_2}{2} - \frac{1}{n}} - 1 \right) \left( 1 - e^{\frac{B}{2n} k - \frac{c_2}{2} - \frac{1}{n}} \right)^{\frac{1}{n-1}}}{k^{\frac{c_2}{2} + \frac{1}{n}} \left( k^{c_2} - 1 \right)^{-1} e^{-\frac{B}{2n}}} \quad (15a)$$

und für den Spezialfall einer Newtonschen Flüssigkeit mit  $n = 1$ :

$$c_2 = \frac{2}{\ln k} \operatorname{arc} \cosh \left\{ \frac{k}{2e^{\frac{B}{2}}} \left( \frac{Br B}{2} + 1 + \frac{e^B}{k^2} \right) \right\} \quad (15b)$$

Der Wert von  $c_2$  nach Gleichung (15b) kann als Anfangswert für die Bestimmung von  $c_2$  nach der transzendenten Gleichung (15a) benutzt werden. Die anderen drei Integrationskonstanten lassen sich explizit berechnen:

$$c_3 = \frac{\frac{B}{c^{2n} k^{\frac{c_2}{2} - \frac{1}{n}}}}{1 - e^{\frac{B}{2n} k^{\frac{c_2}{2} - \frac{1}{n}}}} \quad (16)$$

$$c_1 = \frac{2 n c_2 c_3 (k^{c_2} - 1)}{Br B (1 + c_3) (1 + c_3 k^{c_2})} \quad (17)$$

$$c_4 = -\frac{1}{1 + c_3 k^{c_2}} \quad (18)$$

### 3. Auswertung des Temperatur- und Geschwindigkeitsverlaufes

Für Silikonöl AK 100 000 mit  $\eta_0 = 25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  bei  $T_a = 25^\circ\text{C}$  ist der theoretisch ermittelte Geschwindigkeits- und Temperaturverlauf für zwei unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeiten  $v_i = 11 \text{ m/s}$  und  $v_i = 1,1 \text{ m/s}$  für  $T_a = T_i = 20^\circ\text{C}$  und  $T_a = 120^\circ\text{C}$ ,  $T_i = 20^\circ\text{C}$  in Abb. 2 dargestellt. Die in der Flüssigkeit erzeugte Dissipationswärme führt wie zu erwarten bei höheren Geschwindigkeiten zu einem Temperaturmaximum in der Flüssigkeitsschicht selbst. Die gleiche Charakteristik für den Temperaturverlauf konnte theoretisch aus dem mit einem Laser-Doppler-Anemometer gemessenen Geschwindigkeitsverlauf für Oppanol B3 (BASF) bei verschiedenen Drehzahlen  $f$  bestimmt werden (Abb. 3).

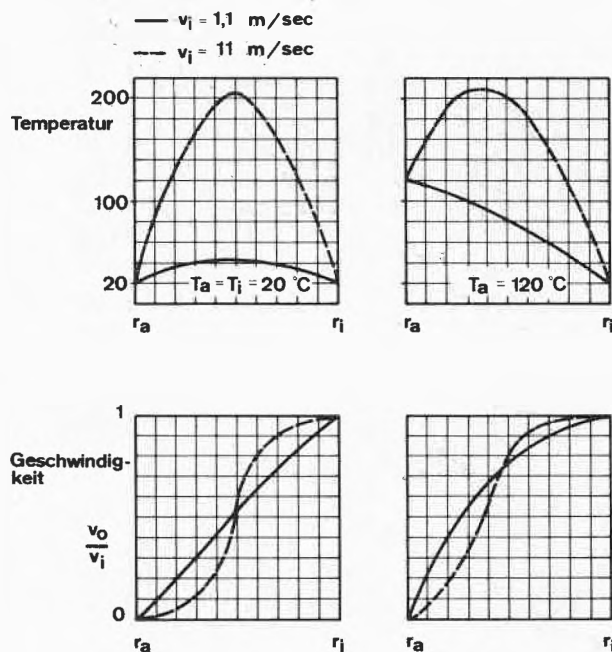


Abb. 2: Temperatur- und Geschwindigkeitsverlauf in der Flüssigkeitsschicht zwischen innerem rotierendem ( $r_i$ ) und äusserem ruhendem Zylinder ( $r_a$ ) bei den Rotationsgeschwindigkeiten  $v_i = 1,1$  und  $11 \text{ m/s}$  und  $T_a = T_i = 20^\circ\text{C}$  bzw.  $T_a = 120^\circ\text{C}$ . (Flüssigkeit: Silikonöl AK 100000,  $\eta_0 = 25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $b = 0,0175$ ,  $n = 0,74$ ,  $r_a = 75 \text{ mm}$ ,  $r_i = 70 \text{ mm}$ ).

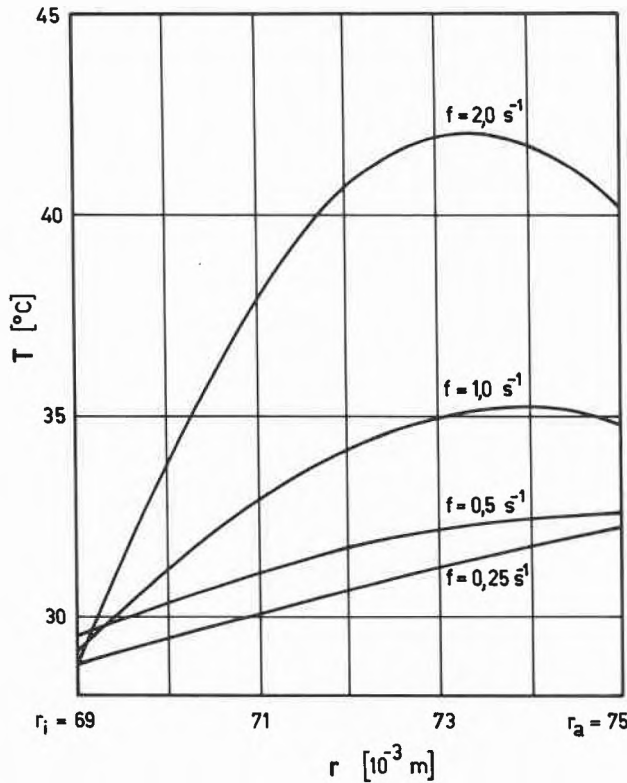


Abb. 3: Temperaturverlauf in der Flüssigkeitsschicht bei verschiedenen Rotordrehzahlen  $f$  (Flüssigkeit: Oppanol B 3,  $n = 0,943$ ).

**4. Bestimmung der Rotorantriebsleistung der an die Wandungen übertragenen Wärme**

Die Rotorantriebsleistung  $P$  lässt sich berechnen nach:

$$P = 2\pi r_i^2 h \tau_i \Omega \tag{19}$$

$\tau_i$  ist dabei durch Gleichung (3) für  $x = 1$  und  $\theta = 0$  gegeben. Nach Gleichung (4) für das Schergeschwindigkeitsgefälle  $D_i$  und nach Differentiation von Gleichung (14) für den Geschwindigkeitsgradienten an der Stelle  $r = r_i$  findet man für  $\tau_i$ :

$$\tau_i = \eta_i \Omega^n \left( \frac{2 n c_2^2 c_3}{Br B c_1 (1 + c_3)^2} \right)^n \tag{20}$$

Aus Gl.(19) und (20) ergibt sich in dimensionsloser Darstellung für die Rotorantriebsleistung als Funktion der Integrationskonstanten und der dimensionslosen Kennzahlen  $Br, B, k$  und  $n$ :

$$\frac{P}{2\pi r_i^2 h \eta_i \Omega^{n+1}} = \left( \frac{2 n c_2^2 c_3}{Br B c_1 (1 + c_3)^2} \right)^n \tag{21}$$

Die nach dem Temperaturverlauf nach Abb. 2 an die innere Zylinderfläche übertragene Wärmestromdichte  $q_i^*$  kann wie folgt berechnet werden:

$$q_i^* = \lambda \frac{dT}{dr} \Big|_{r_i} = \lambda \frac{T_a - T_i}{r_i} \frac{d\theta}{dx} \Big|_{x=1} \tag{22}$$

Mit  $\alpha_{tot}$  nach Gleichung (23) führt man den auf die Temperaturdifferenz  $(T_a - T_i)$  bezogenen «totalen» Wärmeübergangskoeffizienten ein, der sowohl die vom

äusseren Zylinder zugeführte wie auch die in der Flüssigkeit dissipierte Energie berücksichtigt:

$$q_i^*_{tot} = \alpha_{tot} (T_a - T_i) \tag{23}$$

Für die mit  $\alpha_{tot}$  gebildete Nusseltzahl  $Nu_{tot}$  ergibt sich somit mit Gl. (13)

$$Nu_{tot} = \frac{\alpha_{tot} r_i}{\lambda} = \frac{d\theta}{dx} \Big|_{x=1} = \frac{n}{B} \left( c_2 + \frac{2}{n} - \frac{2 c_2 c_3}{1 + c_3} \right) \tag{24}$$

Analog kann die am äusseren Zylinder zugeführte Wärme bei  $T_a > T_i$  ermittelt werden.

$$q_a^* = \lambda \frac{dT}{dr} \Big|_{r_a} = \lambda \frac{T_a - T_i}{r_i} \frac{d\theta}{dx} \Big|_{x=k} \tag{25}$$

Bezieht man wie in Gleichung (23) diesen thermisch übertragenen Wärmestrom auf die Fläche des inneren Zylinders und die Temperaturdifferenz  $(T_a - T_i)$ , so findet man über den «Thermischen» Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_{th}$  und  $Nu_{th}$

$$q_a^* k = \alpha_{th} (T_a - T_i) \tag{26}$$

und mit (13):

$$Nu_{th} = \frac{\alpha_{th} r_i}{\lambda} = k \frac{d\theta}{dx} \Big|_{x=k} = \frac{n}{B} \left( c_2 + \frac{2}{n} - \frac{2 c_2 c_3 k^{c_2}}{1 + c_3 k^{c_2}} \right) \tag{27}$$

Für eine gegebene Spaltgeometrie ( $k = 1,087$ ) und einen angenommenen Flüssigkeitsindex  $n = 0,943$  sind die nach Gleichungen (24) und (27) ermittelten  $Nu$ -Werte als Funktion der *Brinkmann*-Zahl  $Br$  und den die Temperaturabhängigkeit der Viskosität berücksichtigenden Stoffwert  $= b(T_a - T_i)$  in Abb. 4 dargestellt. Für den Spezialfall  $Br = 0$  (entspricht bei  $T_a > T_i$  einer vernachlässigbar kleinen Dissipationsleistung nach Gl.(8)) ist die Wärmestromdichte  $q_a^*$  bzw.  $q_i^*$  am inneren bzw. äusseren Zylinder gegeben durch:

$$q_a^* = q_i^* = \frac{\lambda}{r_i \ln k} (T_a - T_i) \tag{28}$$

Somit wird nach Gleichung (24) und (27)

$$Nu_{tot} = Nu_{th} = \frac{1}{\ln k} \tag{29}$$

Nach Abb. 3 wird bei kleinen Drehzahlen ( $f = 0,25$  und  $0,5 \text{ s}^{-1}$ ) bei der sich einstellenden äusseren Temperatur  $T_a > T_i$  im stationären Fall die von aussen über die äussere Zylinderfläche und über den Rotorantrieb zugeführte Leistung vollständig an die innere Zylinderfläche übertragen. Nach Abb. 4 muss sich somit für  $Nu_{th}$  ein Wert grösser als Null ergeben. Mit zunehmender Drehzahl  $f$  und damit höherer Brinkmannzahl  $Br$  ist im Fall von  $f > 1 \text{ s}^{-1}$  die Dissipationswärme so gross, dass sich für den Temperaturverlauf nach Abb. 3 ein Temperaturmaximum in der beeinflussten Flüssigkeitsschicht einstellt. Obwohl  $T_a > T_i$ , wird unter diesen Verhältnissen ein Teil der Dissipationswärme sogar an die äussere Zylinderfläche übertragen.

Dies führt zu dem nach Abb. 4 bei  $Br > 2$  negativen Wert für  $Nu_{th}$  je nach Stoffgrösse  $B$ .

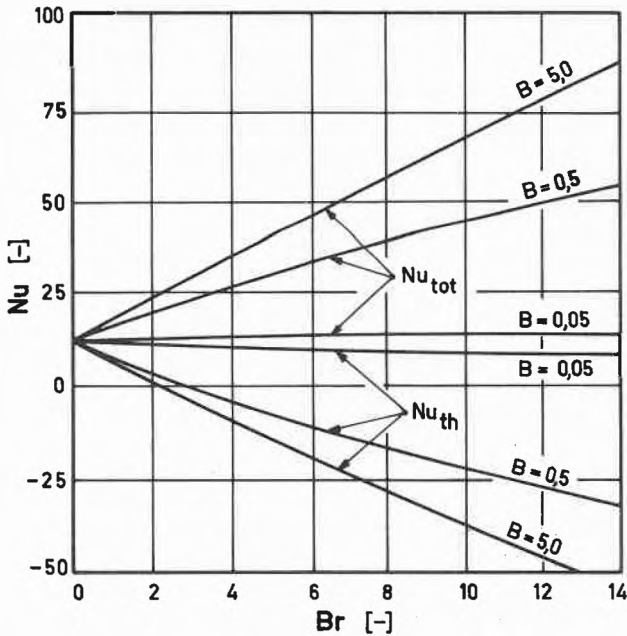


Abb. 4:  $Nu_{tot}$  bzw.  $Nu_{th}$  als Funktion der  $Br$ -Zahl mit  $B$  als Parameter für Oppanol B 3 ( $n = 0,943$ ) und  $k = 1,087$ .

Für die Optimierung beispielsweise eines Aufschmelzextruders ist es interessant, das Verhältnis zwischen der über die Dissipation (Antriebsleistung  $P$ ) und der über den äusseren Zylinder dem Produkt zugeführte Energie zu kennen.

$$\gamma = \frac{P}{Q_i^*} = \frac{Q_i^* - Q_a^*}{Q_i^*} = 1 - \frac{q_a^* k}{q_i^*} \quad (30)$$

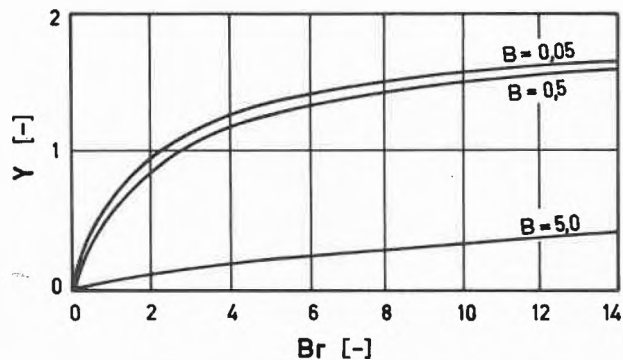


Abb. 5: Energieverhältnis  $\gamma$  als Funktion der Brinkmannzahl  $Br$  für Oppanol B 3 ( $n = 0,943$ ) und  $k = 1,087$ .

Dieses Verhältnis zwischen der über den Rotor und der über die äussere Zylinderfläche zugeführten Energie lässt sich als Funktion der Integrationskonstanten  $c_2$  und  $c_3$  und damit als Funktion von  $Br$ ,  $B$ ,  $n$  und  $k$  darstellen:

$$\gamma = 1 - \frac{\left( c_2 + \frac{2}{n} - \frac{2 c_2 c_3 k c_2}{1 + c_3 k c_2} \right)}{\left( c_2 + \frac{2}{n} - \frac{2 c_2 c_3}{1 + c_3} \right)} \quad (31)$$

Das Verhältnis  $\gamma$  ist als Funktion der Brinkmannzahl  $Br$  für verschiedene Koeffizienten  $B$  in Abb. 5 aufgetragen. Für  $Br \rightarrow \infty$  ergibt sich  $\gamma = 2$ , d.h. die Hälfte der erzeugten Dissipationswärme wird an den inneren Zylinder übertragen. Beobachtungen an Dünnschichtverdampfern entsprechen dem in Abb. 4 berechneten Verlauf für

$$\gamma = f(Br, B, n, k) \quad [6, 7].$$

Die Verfasser danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes (Projekt Nr. 2.621).

Symbolverzeichnis

$b$	Temperaturkoeffizient der Viskosität	[K <sup>-1</sup> ]
$B$	$b(T_a - T_i)$	[-]
$c$	Integrationskonstante	
$D$	Schergeschwindigkeitsgefälle	[s <sup>-1</sup> ]
$f$	Drehzahl	[s <sup>-1</sup> ]
$n$	Flüssigkeitsindex	[-]
$P$	Rotorantriebsleistung	[W]
$q^*$	Wärmestromdichte	[W/m <sup>2</sup> ]
$Q^*$	Wärmestrom	[W]
$r$	Radius	[m]
$T$	Temperatur	[K]
$v$	Geschwindigkeit	[m/s]
$V$	dimensionslose Geschwindigkeit (= $v_\theta / \Omega r_i$ )	[-]
$x$	dimensionsloser Radius (= $r/r_i$ )	[-]
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	[W/m <sup>2</sup> K]
$\gamma$	Energieverhältnis (= $P/Q_i^*$ )	[-]
$k$	Radiusverhältnis (= $r_a/r_i$ )	[-]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	[W/mK]
$\eta$	dynamische Viskosität	[Pa s]
$\Omega$	Winkelgeschwindigkeit	[s <sup>-1</sup> ]
$\rho$	Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\tau$	Schubspannung	[Pa]
$\theta$	dimensionslose Temperatur (= $(T - T_i) / (T_a - T_i)$ )	[-]

Indices

- i innerer Zylinder
- a äusserer Zylinder

Literaturverzeichnis

- 1 H.J. Godau: Strömungsvorgänge im Dünnschichtverdampfer. Chem. Techn. 26 (1974) 9, 561/564.
- 2 J. Jeisy, Y. Trouilhet und P. Grassmann: Energieverbrauch im Knetteil eines Buss-Ko-Kneters. Verfahrenstechnik 10 (1976) 2, 79/83.
- 3 W. Knöpfli: Charakteristik eines Wendelrührers beim Mischen viskoser newtonscher Flüssigkeiten unter Berücksichtigung des Einflusses der Rührgeometrie auf die Leistungsaufnahme und Mischzeit. Diss. ETH Nr. 5105 Zürich (1973).
- 4 R.B. Bird, E.W. Stewart und E.N. Lightfoot: Transport Phenomena. John Wiley, New York 1960.
- 5 Y. Trouilhet: Influence de la chaleur de dissipation sur l'écoulement de Couette non-newtonien. Diss. ETH Nr. 5779 Zürich 1976.
- 6 F. Widmer: Behandlung viskoser Stoffe in Dünnschichtapparaten. Dechema Monographien 66 (1971) 1193/1221.
- 7 F. Widmer: Zum Einsatz von Dünnschichtapparaten bei hochviskosen Medien und bei der Erzeugung von Trockenprodukten. Chemiker-Zeitung 95 (1971) 772/780.

## Verweilzeit in Dünnschichtapparaten

B. Covelli\* und F. Widmer\*\*, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich

### Abstract

In this work the residence time of a mechanically influenced liquid film in a falling film evaporator has been investigated theoretically. Basing on the assumption that by the rotor blades passages the liquid film is hesitated, one can conceive the vertical fluid dynamic in the film as a instationary process. The mathematical definition leads to a differential equation, which can be solved analytically. The results shows a good accuracy with the experiments at the thin film.

### 1. Einleitung

Bei der Behandlung von temperaturempfindlichen Flüssigkeits-Gemischen erweisen sich Fallfilm- und Dünnschichtapparate als vorteilhaft, da sie sich durch kurze Verweilzeiten der Flüssigkeit und geringe Flüssigkeitsinhalte auszeichnen. Im Dünnschichtapparat wird der Wärme- und Stoffübergang infolge der mechanisch durch die rotierenden Einbauten im Flüssigkeitsfilm erzeugten Turbulenz vor allem bei viskoserer Flüssigkeiten begünstigt und zugleich die Entnetzung der Heizfläche verhindert. Für den Einsatz eines Dünnschichtapparates ist die Kenntnis der Verweilzeit der Flüssigkeit vor allem bei Reaktionen von Bedeutung. Durch den Einfluss der Rotorblätter auf die Flüssigkeit ergeben sich aber komplizierte Strömungsverhältnisse, die sich bisher theoretisch nicht exakt erfassen liessen, so dass man auf experimentelle Daten angewiesen ist.

In dieser Arbeit soll nun versucht werden, die Verweilzeit bei nicht zu grossen Filmdicken (d. h. keine stark ausgebildeten Bugwellen vor dem Rotorblatt) im Fall eines Starrflügelrotors durch ein einfaches Modell analytisch zu erfassen und zu berechnen.

### 2. Beschreibung des Modells

Massgebend für das nachfolgende Modell ist die Voraussetzung, dass die mittlere Filmdicke entlang der Heizwand nur unwesentlich grösser ist als die freie Spaltbreite zwischen den Rotorblättern und der Wand. Dadurch können sich vor den Rotorblättern keine grossen Bugwellen ausbilden, die strömungstechnisch äusserst schwierig zu erfassen sind. Obwohl diese Voraussetzung als einschneidend bezeichnet werden kann, darf doch darauf hingewiesen werden, dass diese vorausgesetzten Strömungsverhältnisse beim Verdampfen von Flüssigkeiten und hohen Eindampfverhältnissen im unteren Teil eines Apparates oft auftreten können. Das vorliegende Modell beruht auf der Annahme, dass an jeder Stelle, an der ein Rotorblatt über den Flüssig-

keitsfilm gleitet, die zwischen Rotorblatt und senkrechter Verdampferwand auftretenden Kräfte senkrecht zur Wand, gekoppelt mit den Reibungskräften, wesentlich grösser sind als die Schwerkraft. Als Folge dieser Annahme muss der Flüssigkeitsfilm bei jedem Blattdurchgang einen kurzen Moment in der Fliessrichtung parallel zur Rotorachse stehen bleiben, um sich danach erneut in einem instationären Anlaufvorgang zu einem Fallfilm auszubilden. Somit kann die mechanisch durch Rotorblätter beeinflusste Filmströmung entlang der Wand durch periodisch folgende instationäre Anlaufvorgänge eines laminaren Fallfilmes beschrieben werden. Die Anzahl dieser Anlaufvorgänge wird dabei durch die Rotorblattfolgefrequenz (das Produkt von Drehzahl und Blattzahl) festgelegt. Der Einfluss der Rotordrehzahl auf die Verweilzeit ist aus dieser Annahme sofort erkennbar.

Das nachfolgende Modell vernachlässigt im weiteren die Filmbewegung um die Rotorachse, so dass von einer zweidimensionalen, in  $x$ - und  $z$ -Richtung formulierten Theorie eines Fallfilmes auf einer ebenen senkrechten Platte ausgegangen werden darf.

### 3. Mathematisches Modell

Die instationäre *Navier-Stokessche* Differentialgleichung in  $z$ -Richtung (Abb. 1) für einen freien laminaren Fallfilm entlang einer senkrechten Platte lautet [1, 2]:

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} + \rho v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = \mu \left( \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) + \rho g \quad (1)$$

Für den Anlaufvorgang sind nach den oben getroffenen Annahmen folgende 3 Randbedingungen zu beachten:

$$v_z = 0 \quad x = 0, t \geq 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial x} = 0 \quad x = \delta, t \geq 0 \quad (3)$$

$$v_z = 0 \quad t = 0, x \geq 0 \quad (4)$$

Nach der Modellvorstellung soll die Bewegung des Fallfilmes während der Zeit  $\Delta t$  zwischen zwei Rotor-

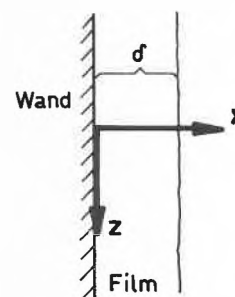


Abb. 1: Schematische Darstellung des Fallfilmes, der entlang der Wand in Richtung von  $z$  vertikal nach unten fliesst.

\* Dr. sc. techn. B. Covelli, Oberassistent am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, CH-8092 Zürich

\*\* Prof. Dr. F. Widmer, Vorsteher des Institutes für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, CH-8092 Zürich

blattdurchgängen untersucht werden. Nach jedem Blattdurchgang findet der gleiche Anlaufvorgang statt. Dadurch wird die Geschwindigkeit  $v_z$  unabhängig von der Längskoordinate  $z$ , da nur noch die Blattfolgezeit  $\Delta t$  über die Anlaufvorgänge und somit über den zurückgelegten Weg  $\Delta z = \int_0^t v_z dt$  bestimmt. Aufgrund des Ansatzes  $v_z = v(x, t)$  vereinfacht sich Gleichung (1) zu

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + g \tag{5}$$

Bei der Lösung der linearen Differentialgleichung (5) mit den Randbedingungen (2) bis (4) zerlegt man die Geschwindigkeit  $v$  in einen instationären und einen stationären Anteil [3] nach Gleichung (6):

$$v(x, t) = w(x, t) + w^s(x) \tag{6}$$

Mit Hilfe eines Potenzansatzes zweiter Ordnung für  $w^s(x)$  findet man aufgrund der stationären Randbedingungen (2) und (3) die Beziehung

$$w^s(x) = -\frac{\rho g}{2\mu} x^2 + \frac{\rho g \delta}{\mu} x \tag{7}$$

Setzt man Gleichung (6) und (7) in (5) ein, so bleibt nur noch der instationäre Anteil

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \tag{8}$$

Mit dem Separationsansatz

$$w(x, t) = g(t) \cdot f(x) \tag{9}$$

findet man die Eigenwertgleichung

$$\frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial t} = -\lambda^2 = \frac{\mu}{\rho} \frac{1}{f} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \tag{10}$$

deren Lösungen in allgemeiner Form lauten [3]:

$$g(t) = a e^{-\lambda^2 t} \tag{11}$$

$$f(x) = \sum_{\lambda} (b_{\lambda} \sin \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \lambda x + c_{\lambda} \cos \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \lambda x) \tag{12}$$

Fasst man die Gleichungen (6), (7) und (11), (12) zusammen, erhält man die allgemeine Lösung des instationären Anlaufvorganges. Die Koeffizienten  $b_{\lambda}$  und  $c_{\lambda}$  sowie die Eigenwertmenge  $\lambda$  sind mit Hilfe der Randbedingungen (2) bis (4) zu bestimmen.

$$v(x, t) = \sum_{\lambda} e^{-\lambda^2 t} \left[ b_{\lambda} \sin \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \lambda x + c_{\lambda} \cos \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \lambda x \right] + \frac{\rho g \delta}{\mu} x - \frac{\rho g}{2\mu} x^2 \tag{13}$$

Aus der Randbedingung (2) folgt unmittelbar  $c_{\lambda} = 0$

Mit dem Gradienten nach Randbedingung (3) lässt sich die Eigenwertmenge  $\lambda$  finden.

$$\lambda = \frac{(2n+1) \pi \sqrt{\rho}}{2 \delta \sqrt{\mu}} \quad n \in \mathbb{Z} \tag{14}$$

Die verbleibende Randbedingung (4) erlaubt, mit einer Fourrieranalyse über das Intervall  $0 \leq x \leq \delta$  die fehlenden Koeffizienten  $b_{\lambda}$  zu berechnen.

$$b_{\lambda} = b_n = -\frac{4 \rho g \delta^2}{\pi \mu (2n+1)} \tag{16}$$

Will man vom nun bekannten Geschwindigkeitsprofil  $v(x, t)$  auf die mittlere Verweilzeit schliessen, so muss die über die Filmdicke  $\delta$  und über die Rotorblattfolgezeit  $\Delta t$  gemittelte Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  ermittelt werden.

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^{\Delta t} \int_0^{\delta} v(x, t) dx dt}{\int_0^{\Delta t} \int_0^{\delta} dx dt} \tag{17}$$

Die zweifache Integration führt auf die folgende Gleichung für die mittlere Filmgeschwindigkeit  $\langle v \rangle^*$ .

$$\langle v \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{8 \rho^2 \delta^4 g}{\pi^4 (2n+1)^4 \mu^2 \Delta t} \left[ \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \mu \Delta t}{4 \delta \rho}\right) - 1 \right] \right\} + \frac{\rho g \delta^2}{3 \mu} \tag{18}$$

Der letzte Term in Gleichung (18) entspricht dabei der stationären Fallfilmgeschwindigkeit eines laminaren Rieselfilmes entlang einer senkrechten Wand:

$$\langle v \rangle_{\text{stat}} = \frac{\rho g \delta^2}{3 \mu} \tag{19}$$

Mit der Apparatehöhe  $H$  erhält man schliesslich als mittlere Verweilzeit  $\tau$  in einem Dünnschichtapparat

$$\tau = \frac{H}{\langle v \rangle} \tag{20a}$$

Üblicherweise ist bei der Auslegung von Dünnschichtapparaten die sogenannte Umfangsbelastung  $\dot{U}$ , d.h. das durchgesetzte Flüssigkeitsvolumen pro Meter Apparateumfang und Sekunde, vorgegeben.

$$\dot{U} = \frac{\dot{V}}{\pi D} \approx \langle v \rangle \delta$$

Damit lässt sich die Verweilzeit wie folgt ausdrücken

$$\tau = \frac{H \delta}{\dot{U}} \tag{20b}$$

Bei bekannter Umfangsbelastung wird mit Vorteil über die unbekannte mittlere Filmdicke  $\delta$  iteriert.

#### 4. Spezialfälle

##### 4.1 Änderung der Randbedingung (4)

Mit der Randbedingung (4) wird festgelegt, dass im Augenblick des Rotorblattdurchgangs ( $t = 0$ ) die Geschwindigkeit  $v_z$  des Fallfilmes sich auf null abbremst. Ändert man diese Annahme, indem  $v_z$  nicht auf null, sondern nur auf eine mittlere Geschwindigkeit  $v_M$ , die der Geschwindigkeit eines Fallfilmes zwischen 2 Platten

\* Die Abhängigkeit der Summenterme von  $n$  wirkt so stark dämpfend, dass bei der Summation über  $n$  nur die ersten 3 bis 4 Terme massgebend sind.

entspricht, verzögert werden soll, lautet die neue Randbedingung (4):

$$v_z = v_M = \frac{\rho g \delta^2}{12 \mu} \quad t = 0, x \geq 0 \quad (21)$$

Durch diese Randbedingung (21) ändert die Herleitung der Beziehung (18) für  $\langle v \rangle$  nur insofern, dass  $\langle v \rangle$  mit  $v_M$  ergänzt werden muss. Als Lösung  $\langle v \rangle_M$  des neuen Differentialgleichungssystems (2), (3), (5) und (21) findet man somit:

$$\langle v \rangle_M = \langle v \rangle + v_M \quad (22)$$

Die vorgestellten Möglichkeiten, die Randbedingung (4) respektive (22) zu formulieren, stellen Grenzwerte dar. In Wirklichkeit muss man annehmen, dass beim Rotordurchgang  $v_z$  auf einen Betrag zwischen 0 und  $v_M$  verzögert wird.

#### 4.2 Sehr kleine Blattfolgezeiten

Bei grossen Drehzahlen strebt definitionsgemäss die Blattfolgezeit  $\Delta t$  gegen 0. Vollzieht man in Gleichung (18) den entsprechenden Grenzübergang, so findet man mit

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \langle v \rangle = \frac{\rho g \delta^2}{12 \mu} \quad (23)$$

die mittlere Geschwindigkeit eines Fallfilmes zwischen zwei Platten [2]. Dies entspricht der gewählten Modellvorstellung, da bei unendlich schnell drehendem Rotor dieser als Innenzylinder mit fester Wand erscheint. Vergleicht man im weiteren die aus den instationären Anlaufvorgängen gemittelten Filmgeschwindigkeiten (18) und (22) mit der Geschwindigkeit des stationären Fallfilmes (19) für  $\Delta t \rightarrow 0$ , lassen sich folgende Grenzwerte finden:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle v \rangle_{stat}}{\langle v \rangle} = 4 \quad (24)$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle v \rangle_{stat}}{\langle v \rangle_M} = 2 \quad (25)$$

Daraus folgt, dass nach diesen Modellen bei sehr grosser Drehzahl und nicht zu grossen Filmdicken die Verweilzeit im Dünnschichtapparat 2 bis 4 mal grösser sein kann als in einem Fallfilmapparat.

#### 5. Vergleich des Modells mit Messungen

An Dünnschichtapparaten wurden für Medien mit Viskositäten zwischen 0,1 Pa·s und 20 Pa·s Verweilzeitmessungen durchgeführt und die Ergebnisse mit einem empirischen Ansatz angeglichen, indem die Verweilzeit des entsprechenden freien Fallfilmes  $\tau_F$  mit einem Blattfolgezeit-Term erweitert wurden [4].

$$\tau = \tau_F \left( 1 + \frac{1}{\Delta t} \right)^{0,066} \quad \text{mit } \tau_F = \left( \frac{3 \mu}{\rho g U^*} \right)^{1/3} H \quad (26)$$

Mit diesem Ausdruck lassen sich die Verweilzeiten respektive die mittlere Filmgeschwindigkeit im Dünnschichtapparat auf etwa 10% genau berechnen.

Die nachfolgenden 3 Abbildungen zeigen den Vergleich der vorliegenden Theorie mit dem auf experimentellen Daten beruhenden Regressionsansatz respektive mit der daraus berechneten mittleren Geschwindigkeit  $v_{MES}$ .

Glycerin - Wasser

$\Delta t = 0,01$        $f = 100$

$\mu = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

$\rho = 1260 \text{ m}^3/\text{kg}$

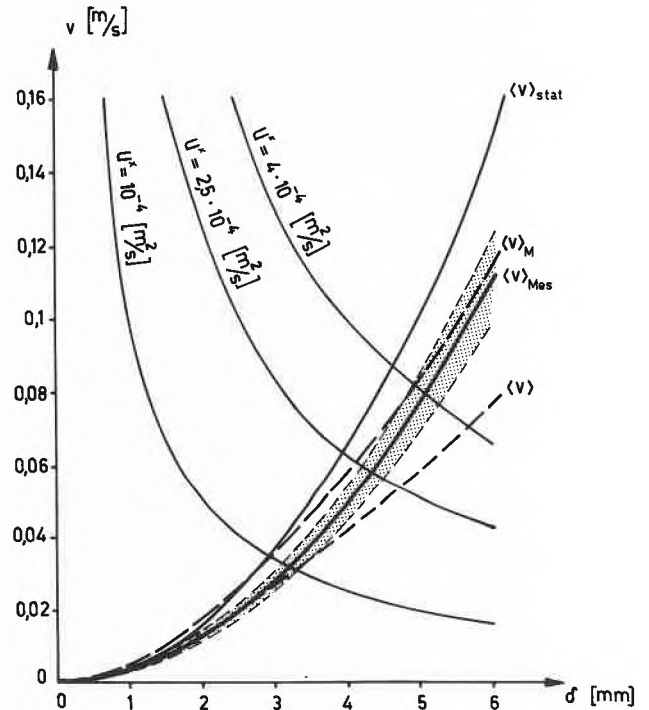


Abb. 2: Vergleich der theoretisch ermittelten Filmgeschwindigkeiten  $\langle v \rangle$  und  $\langle v \rangle_M$  mit der gemessenen  $\langle v \rangle_{Mes}$  und der mechanisch unbeeinflussten  $\langle v \rangle_{stat}$  bei relativ kleinen Blattfolgezeiten  $\Delta t$  und hoher Viskosität  $\mu$ . Das punktierte Gebiet stellt die Messunsicherheit dar.

Bei höherer Viskosität beschreibt in Abb. 2 die beim Rotorblattdurchgang auf 0 abgebremste Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  (18) im Bereich  $0 < \delta \leq 3$  mm den Regressionsansatz gut. Für die grösseren Schichtdicken  $3 \text{ mm} \leq \delta \leq 6$  mm nähert sich  $v_{Mes}$  der Geschwindigkeit  $\langle v \rangle_M$  (22), bei der der Film beim Rotorblattdurchgang nur auf die Geschwindigkeit eines Fallfilmes zwischen zwei Platten verzögert wird. Dieses Verhalten ist aufgrund der kleinen Blattfolgezeit ( $\Delta t = 0,01$ ) verständlich. In der Abb. 3 wurde die Verweilzeit  $\tau$  in Abhängigkeit der Umfangsbelastung  $\dot{U}$  bei den gleichen Voraussetzungen wie in der Abb. 2 aufgetragen. Vergrössert man die Blattfolgezeit bei gleichen Versuchsbedingungen, so scheint die Annahme des vollständigen Abbremsens des Filmes beim Rotorblattdurchgang bei der relativ hohen Viskosität von  $\mu = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  zuzutreffen (Abb. 4).

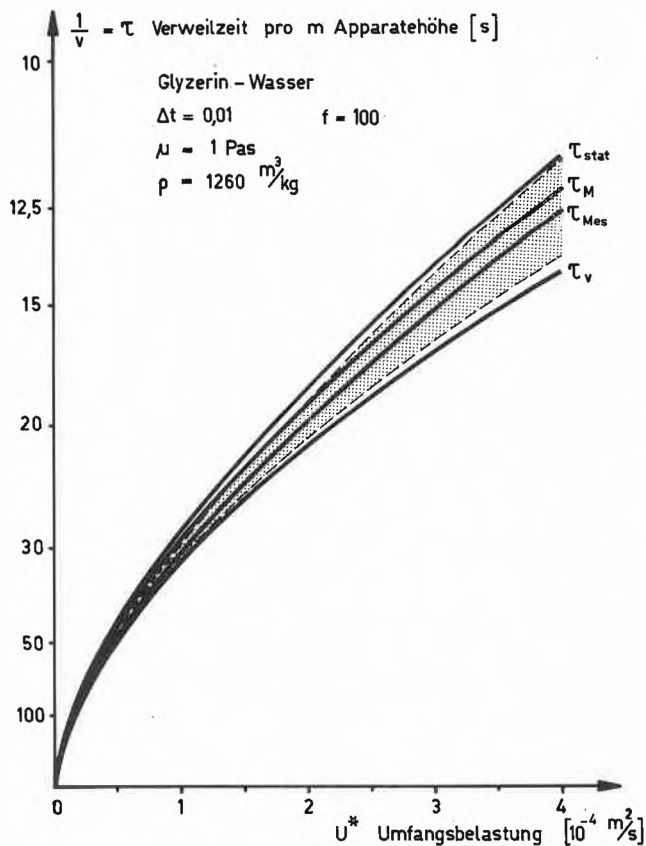


Abb. 3: Vergleich der Verweilzeiten in Funktion der Umfangsbelastung  $\dot{U}$ . Die Indizes entsprechen denjenigen in der Abbildung 2 (z. B.  $\tau_M = \frac{1}{\langle v \rangle_M}$ ).

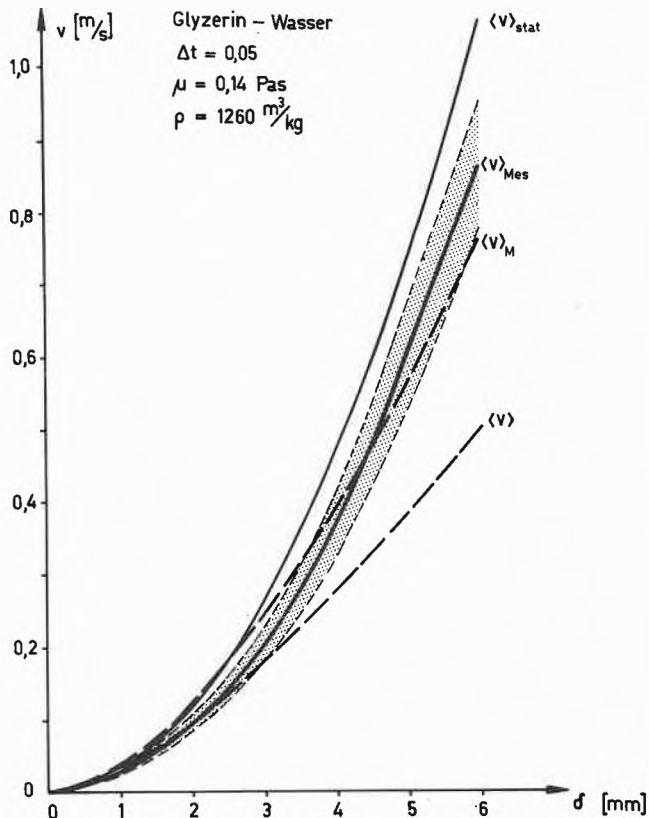


Abb. 5: Vergleich der theoretisch ermittelten Filmgeschwindigkeiten  $\langle v \rangle$  und  $\langle v \rangle_M$  mit der gemessenen  $\langle v \rangle_{Mes}$  und der mechanisch unbeeinflussten  $\langle v \rangle_{stat}$  bei relativ grossen Blattfolgezeiten und niedriger Viskosität  $\mu$ . Das punktierte Gebiet stellt die Messunsicherheit dar.

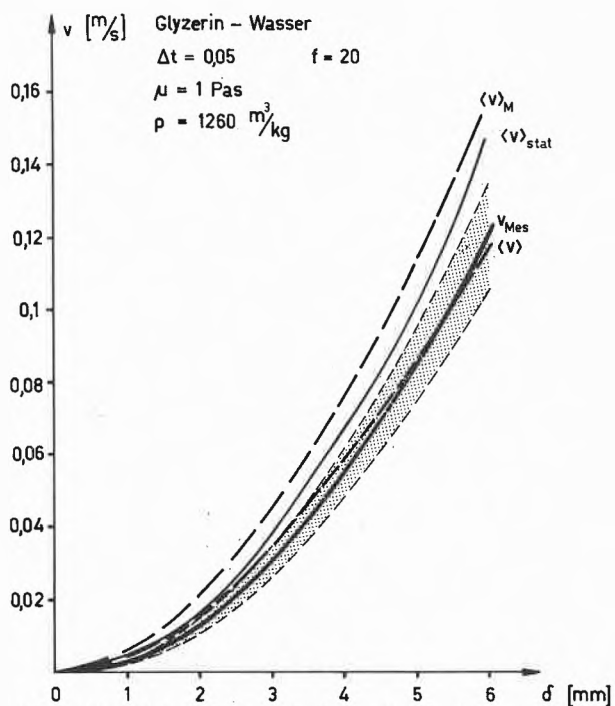


Abb. 4: Vergleich der theoretisch ermittelten Filmgeschwindigkeiten  $\langle v \rangle$  und  $\langle v \rangle_M$  mit der gemessenen  $\langle v \rangle_{Mes}$  und der mechanisch unbeeinflussten  $\langle v \rangle_{stat}$  bei relativ grossen Blattfolgezeiten  $\Delta t$  und hoher Viskosität  $\mu$ . Das punktierte Gebiet stellt die Messunsicherheit dar.

Vermindert man bei kleinen Umdrehungszahlen zusätzlich die Viskosität ( $\mu = 0,14 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ), so beschreibt wiederum bei kleinen Filmdicken ( $0 < \delta \leq 3 \text{ mm}$ )  $\langle v \rangle$ , und für  $\delta$  zwischen 3 mm und 6 mm  $\langle v \rangle_M$  den Regressionsansatz besser (Abb. 4).

Zusammenfassend lassen sich durch den experimentellen Regressionsansatz die folgenden Gültigkeitsbereiche der Theorie bestätigen:

- Für mittlere Filmdicken zwischen  $0 < \delta \leq 3 \text{ mm}$  sowie für grosse Blattfolgezeiten bei hohen Viskositäten entspricht Gleichung (18) für  $\langle v \rangle$  der gemessenen Geschwindigkeit  $v_{MES}$  gut.
- Bei kleinen Blattfolgezeiten oder bei niederen Viskositäten kommt für Filmdicken  $\delta$  zwischen 3 mm und 6 mm der Ausdruck  $\langle v \rangle_M$  der gemessenen Geschwindigkeit  $v_{MES}$  näher.

Symbolverzeichnis

$a$	Integrationskonstante	[-]
$b_\lambda$	Fourierkoeffizient	[-]
$c_\lambda$	Fourierkoeffizient	[-]
$D$	Apparatedurchmesser	[m]
$g$	Erdbeschleunigung	[m/s <sup>2</sup> ]
$H$	Apparatehöhe	[m]
$t$	Zeit	[s]
$U$	Umfangsbelastung	[m <sup>2</sup> /s]

$v = v_z$	Geschwindigkeit in z-Richtung	[m/s]
$v_{MES}$	mittlere regressierte Filmgeschwindigkeit	[m/s]
$v_M$	Geschwindigkeit eines Filmes zwischen zwei Platten	[m/s]
$\langle v \rangle$	mittlere instationäre Filmgeschwindigkeit	[m/s]
$\langle v \rangle_M$	mittlere instationäre Filmgeschwindigkeit mit erweiterter Randbedingung ( $v_M$ )	[m/s]
$\langle v \rangle_{stat}$	Geschwindigkeit eines freien Fallfilmes	[m/s]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[m <sup>3</sup> /s]
$x$	Koordinationsabstand senkrecht zur Fließrichtung	[m]
$z$	Koordinatenabstand in Fließrichtung	[m]
$\Delta$	Differenz	[-]
$\delta$	mittlere Filmdicke	[m]
$\lambda$	Eigenwert	[-]
$\mu$	dynamische Viskosität	[kg/m s]

$\rho$	Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\tau$	mittlere Verweilzeit	[s]
$\tau_{Frei}$	Verweilzeit bezogen auf den freien Fallfilm	[s]

### Literaturverzeichnis

- 1 L. D. Landau und E. M. Lifschitz: Lehrbuch der theoretischen Physik: Hydrodynamik, Akademie-Verlag, Berlin 1971.
- 2 R. Bird, W. Stewart und E. Lightfoot: Transport Phenomena. John Wiley and Sons, New York 1960.
- 3 R. Courant und D. Hilbert: Methoden der Mathematischen Physik, Springer Verlag, Berlin 1968.
- 4 B. Lorétan und E. Heimgartner: Kontinuierliche Eindampfung und Entgasung viskoser Polymerschmelzen in dünnen Schichten, CIT 49 (1977) Nr. 3 (MS 467/77).

## Vorschlag zur Berechnung beheizter kriechender Fallfilme

B. Covelli \*, J. Dreier \*\* und E. Herren \*\*, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich

### Abstract

An analysis is presented for flow properties of a viscous liquid film falling on a heated inclined plane. The mathematical techniques of boundary-layer theory are used, and the continuum-, momentum- and energy equations are solved numerically using an explicit difference technique. An iterative method of balances of materials and energy performs the stability of the computations. Experiments carried out with Newtonian Oppanol are in good agreement with the predictive values of the presented analysis.

### 1. Einleitung und Problembeschreibung

Um das Ausfließen von Schmelzen aus Gefässen und Trichtern zu beschleunigen, werden diese oft beheizt. Dadurch wird die Viskosität der Schmelze erniedrigt und somit das Fließverhalten der Flüssigkeitsfilme verbessert.

Das hydrodynamische Verhalten von rheologischen Flüssigkeiten hoher Viskosität, die aufgeheizt werden, ist bisher wenig untersucht worden, obwohl das Fließverhalten bei gewissen Herstellungsprozessen von Kunststoffen von grösster Bedeutung sein kann. In dieser Arbeit wird das Aufheizen von kriechenden Filmen beliebiger Viskosität auf einer geneigten Ebene mit mathematisch-numerischen Methoden untersucht und an einem Beispiel mit Messungen an Oppanol [1] verglichen.

\* Dr. sc. techn. B. Covelli ist Oberassistent am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, CH-8092 Zürich.

\*\* dipl. Phys. J. Dreier und dipl. Masch. Ing. E. Herren sind wissenschaftliche Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, CH-8092 Zürich.

### 1.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Auf einer geneigten Platte mit dem Neigungswinkel  $\alpha$  fliesst ein Flüssigkeitsfilm (Abb. 1) hoher Viskosität

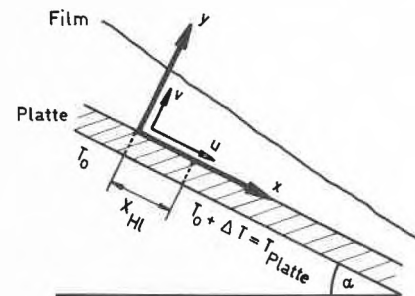


Abb. 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus und der verwendeten Symbole.

unter Wirkung der Schwerkraft. Die Platte wird von der Stelle  $x = 0$  an beheizt, und innerhalb der kurzen Aufheizstrecke  $x_{H1}$  steigt die Plattentemperatur von der Umgebungstemperatur  $T_0$  auf die konstante Heiztemperatur  $T_0 + \Delta T$  an. Vor dem Aufheizen der Platte ( $x < 0$ ) ist der Flüssigkeitsfilm als vollausbildeter, laminarer kriechender Fallfilm zu betrachten.

### 2. Die Impuls- und Kontinuitätsgleichungen

Die Impulserhaltung in x-Richtung für den kriechenden Fallfilm ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial \mu}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial y} \right) + g \sin \alpha - \frac{\partial p}{\partial x} \quad (1a)$$

Für den langsam fließenden Film sind vor allem die Geschwindigkeitsprofile in  $y$ -Richtung (senkrecht zur Platte) ausgebildet und massgebend. Daher werden die folgenden vereinfachenden Annahmen getroffen:

- Glieder zweiter Ordnung in  $x$ -Richtung können gegenüber Gliedern zweiter Ordnung in  $y$ -Richtung vernachlässigt werden.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0$$

- Die Viskositätsänderung infolge des Temperaturanstieges in  $x$ -Richtung wird gegenüber derjenigen in  $y$ -Richtung unbedeutend sein, da der Temperaturgradient in  $y$ -Richtung wesentlich stärker ausgebildet ist.

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = 0$$

- Für den kriechenden Fallfilm darf der Druck als konstant angenommen werden:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0$$

Die Impulsgleichung (1a) nimmt mit diesen Vereinfachungen folgende Form an:

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \mu}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial y} + g \sin \alpha \quad (1b)$$

Die Geschwindigkeit  $v$  senkrecht zur Platte muss der Kontinuitätsgleichung (2) genügen und kann somit über die Geschwindigkeit  $u$  parallel zur Platte ermittelt werden.

$$\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

Die Berechnung der Geschwindigkeit  $v$  kann auch mit Hilfe der Impulsgleichung für die  $y$ -Richtung, analog zu (1b) erfolgen. Die Auswertungen zeigen erwartungsgemäss keine nennenswerten Abweichungen für die Geschwindigkeit  $v$ , ob diese nun mit der Impulsgleichung in  $y$ -Richtung oder mit Gleichung (2) berechnet werden. Zweckmässig wendet man aber die numerisch einfachere Kontinuitätsgleichung an.

### 2.1 Die Randbedingungen für $u$ und $v$

Vor dem Beginn des Aufheizens ( $x < 0$ ) wird eine stationäre Fallfilmströmung bei einer konstanten Temperatur  $T_0$  angenommen, d. h. die Strömungsprofile für  $u$  und  $v$  sind bekannt:

$$u = u_{\text{Start}}(y) \quad x = 0, \quad 0 \leq y \leq h_0 \quad (3)$$

$$v = v_{\text{Start}} = 0 \quad x = 0, \quad 0 \leq y \leq h_0 \quad (4)$$

$$\text{mit } u = 0 \text{ auf der Plattenoberfläche} \quad (5)$$

Die Lösung des vorliegenden Differentialgleichungssystems (Randwertproblem) bedingt die Formulierung einer Randbedingung an der Oberfläche des Filmes. Die Möglichkeit, den Schubspannungsgradienten an der Oberfläche gleich null zu setzen, muss fallengelassen werden, da die Filmdicke beim Aufheizen abnimmt und dabei die Oberflächenspannung auf-

grund der Oberflächenkrümmung in die Berechnung eingeht [2, 3]. In der vorliegenden mathematischen Darstellung ist die Oberflächenspannung allerdings nicht berücksichtigt. Die fehlende Randbedingung wird darum durch die folgende Anfangsbedingung ersetzt:

$$\frac{\partial u}{\partial y} = f(x, T) \quad y = 0, \quad x > 0 \quad (6)$$

Die Funktion  $f(x, T)$  soll die Startbedingungen für die Integration der Impulsgleichung derart erfassen, dass das  $u$ -Geschwindigkeitsprofil sowohl dem Aufheizevorgang wie auch der momentanen Filmhöhe gerecht wird.

### 2.2 Bestimmung von $f(x, T)$

Es wird angenommen, dass durch die Erwärmung die Filmoberfläche nicht allzu stark gekrümmt wird, so dass der Film innerhalb eines Integrationsschnittes  $\Delta x$  als quasistationär betrachtet werden darf. Falls man die Filmhöhe  $h(x)$  sowie die Temperatur den lokalen Gegebenheiten anpasst, den Schubspannungsgradienten an der Oberfläche aufgrund der Quasistationarität jedoch gleich null setzt, erhält man als Lösung der Impulsgleichung (1b) für den Geschwindigkeitsverlauf das bekannte Parabelprofil:

$$u_p(y, x, T) = \frac{\rho g \sin \alpha}{\mu(T)} \left( h(x) \cdot y - \frac{y^2}{2} \right) \quad (7)$$

Diese Gleichung dient dazu, den Startgradienten des  $u$ -Profils zu berechnen, indem die Geschwindigkeit  $u$  an der Stützstelle unmittelbar über der Platte im Abstand  $\Delta y$  gleich  $u_p(\Delta y, x, T)$  gesetzt wird.

$$\frac{\partial u}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{u_p(\Delta y) - u_p(0)}{\Delta y} = f(x, T) \quad (8)$$

oder:

$$f(x, T) = \frac{\rho g \sin \alpha}{\Delta y \mu(T)} \left( h(x) \cdot \Delta y - \frac{\Delta y^2}{2} \right) \quad (9)$$

## 3. Die Energiegleichung

Beim kriechenden Fallfilm dürfen die dissipativen Anteile vernachlässigt werden. Die Energiegleichung nimmt dadurch die Form an:

$$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (10)$$

Wie bei den früheren Überlegungen (1) wird  $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$  gegenüber  $\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$  vernachlässigt. Als Anfangsbedingung für den Temperaturverlauf gilt:

$$T = T_0 \quad x < 0, \quad 0 \leq y \leq h_0 \quad (11)$$

Die Temperatur in der untersten Flüssigkeitsschicht direkt über der Platte soll gemäss der Grenzschichttheorie der Plattentemperatur entsprechen, die innerhalb der Aufheizstrecke  $0 \leq x \leq x_{\text{Hl}}$  um  $\Delta T$  erhöht wird. Der Wärmefluss  $q^*$ , der vom Film aufgenommen wird, kann mit Hilfe des auf die mittlere Film-

temperatur  $T_M$  bezogenen Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_{PF}$  folgendermassen erfasst werden:

$$q^* = \alpha_{PF}(T_{\text{Platte}} - T_M) = \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} \quad (12)$$

mit

$$T_M = \frac{\int_0^{h(x)} T \cdot u \cdot dy}{\int_0^{h(x)} u \cdot dy}, \quad Nu = \frac{\alpha_{PF} \cdot h}{\lambda} = Re^m Pr^n \quad (13)$$

Bei diesem Wärmefluss sind  $\alpha_{PF}$ ,  $T_M$  und  $T_{\text{Platte}}$  von den lokalen Temperaturbedingungen abhängig und müssen daher mit jedem  $\Delta x$ -Integrationschnitt den neuen Gegebenheiten angepasst werden.

#### 4. Numerisches Vorgehen

Nach Abb. 2 wird der Film örtlich in einen Raster eingeteilt, bei dem die Schritte  $\Delta x$  in Strömungsrichtung mit  $N$  und die Schritte  $\Delta y$  senkrecht zur Strömungsrichtung mit  $J$  indiziert sind. Der Berechnungsablauf sieht vor, dass zu jedem Integrationsschritt  $\Delta x$  die zugehörigen Profile in  $y$ -Richtung berechnet werden\*.

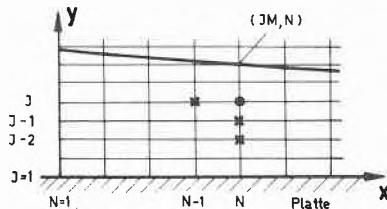


Abb. 2: Schematische Darstellung des für die numerischen Berechnungen benützten örtlichen Rasters.

##### 4.1 Numerische Darstellung des Gradienten

Zur Bestimmung der Ableitungen erster und zweiter Ordnung in  $y$ -Richtung an der Stelle  $(J, N)$  werden zwei Taylorreihen um  $(J, N)$  entwickelt und nach dem zweiten Glied abgebrochen [4], [5]. Als Beispiel für die Geschwindigkeit  $u$ :

$$U(J-1, N) = U(J, N) - \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{(J, N)} \Delta y + \left. \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right|_{(J, N)} \frac{\Delta y^2}{2} \quad (14a)$$

$$U(J-2, N) = U(J, N) - \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{(J, N)} (2\Delta y) + \left. \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right|_{(J, N)} (2\Delta y^2) \quad (14b)$$

Diese beiden Gleichungen nach  $\left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{(J, N)}$  respektive  $\left. \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right|_{(J, N)}$  aufgelöst, ergeben:

\* Aufgrund der relativ zur  $x$ -Richtung starken Änderung der  $u$ -,  $v$ - und  $T$ -Profile in  $y$ -Richtung und um die Randbedingungen optimal auszunützen, werden zur Berechnung des Punktes  $(J, N)$  die Stützstellen  $\{(J-1, N), (J-2, N), (J, N-1)\}$  herangezogen. Dieses Vorgehen verhindert, dass bei der Bestimmung der Filmhöhe respektive der obersten Stützstellen  $\{(JM, N), (JM-1, N)\}$  Schwierigkeiten auftauchen.

$$\left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{(J, N)} = \frac{3U(J, N) + U(J-2, N) - 4U(J-1, N)}{2\Delta y} \quad (15a)$$

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right|_{(J, N)} = \frac{U(J, N) + U(J-2, N) - 2U(J-1, N)}{\Delta y^2} \quad (15b)$$

In analoger Weise werden die Gradienten von  $v$  und  $T$  bestimmt. Diese ersetzen die Gradienten in den Differentialgleichungen (1b), (2) und (10). Die Impulsgleichung (1b), gekoppelt mit der Kontinuitätsgleichung (2) führt vorerst zu einer Bestimmungsgleichung für die lokale Geschwindigkeit  $U(J, N)$  und anschliessend mit Gleichung (2) auch für  $V(J, N)$ . Mit der Energiegleichung und den bekannten lokalen Geschwindigkeiten  $U(J, N)$  und  $V(J, N)$  lässt sich dann auch die gesuchte Temperatur  $T(J, N)$  bestimmen.

Zur Stabilisierung des Rechenprogrammes wird empfohlen, über den unmittelbar über der Platte anfänglich noch unbekanntem Temperaturgradienten solange zu iterieren, bis die integrale Energiezunahme über den Film dem im Schritt  $\Delta x$  aufgenommenen Wärmestrom  $\dot{q}$  entspricht. Ebenfalls kann die Filmhöhe  $h(x)$  in einer weiteren Iteration dem konstanten Durchsatz und dem durch die Differentialgleichung festgelegten Geschwindigkeitsprofil  $\{U(J, N)\}$  angepasst werden.

#### 5. Ergebnis der Berechnungen

Für den durch die nachfolgenden Angaben festgelegten spezifischen Fall wurde der Einfluss verschiedener Parameter wie Platteneignung, Temperaturanstieg beim Aufheizen, Filmhöhe und Aufheizart auf die Filmhöhe untersucht. Als rheologische Flüssigkeit, von welcher die Stoffwerte bekannt sind und für die auch Messungen in einer Messanordnung nach Abb. 1 vorliegen, diente Oppanol [1].

Stoffwerte des Produktes:

spez. Wärme [25°C]	$c_p = 1980$ [J/kg K]
Dichte [25°C]	$\rho = 881$ [kg/m <sup>3</sup> ]
Wärmeleitfähigkeit [25°C]	$\lambda = 0,188$ [W/m K]
Viskosität	$\mu = 16,77 + \frac{967,4}{(T-273,09)}$ [Ns/m <sup>2</sup> ]

Abb. 3 zeigt die theoretische Abnahme der berechneten Filmhöhe bei unterschiedlichen Plattentemperaturen und Anfangshöhen im Vergleich zu den Messungen. Der Verlauf der berechneten Höhenabnahme wird durch die gemessenen Werte bestätigt. Das Aufheizen der Platte selbst zwischen  $x = 0$  und  $x = x_{HI}$  von der Starttemperatur  $T_0$  auf die gewünschte Plattentemperatur  $T_{\text{Platte}}$  erfolgte durch einen exponentiellen Temperaturanstieg, wobei die Aufheizlänge  $x_{HI}$  den Messungen angepasst werden musste, da keine Messungen darüber vorliegen. Der Einfluss der Aufheizlänge ist in Abb. 3 sichtbar, bei der die Kurve C' mit einer Aufheizlänge von  $x_{HI} = 8$  cm und die Kurve C'' mit einer solchen von  $x_{HI} = 3$  cm berechnet wurden. Von Bedeutung ist, dass die Filmhöhe unabhängig von der Art des Aufheizens nach etwa 10 cm die gleiche Höhe erreicht.

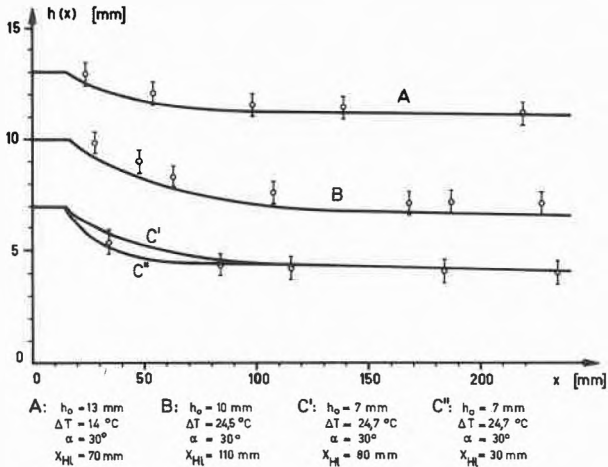


Abb. 3: Vergleich der Messresultate mit den theoretischen Berechnungen für verschiedene Anfangshöhen und Temperaturdifferenzen.

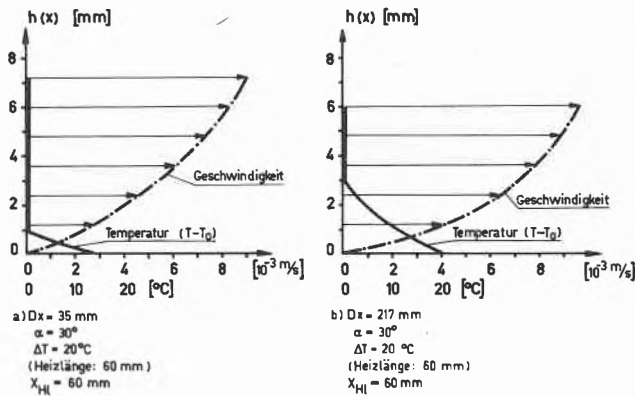


Abb. 4: Berechnete Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile in der Aufheizphase und in der Strömungsphase für den gleichen Flüssigkeitsfilm.

In Abb. 4 sind Geschwindigkeits- und Temperaturprofile eines Filmes mit der Anfangshöhe von 9 mm in der Aufheizphase ( $x = 3,5 \text{ cm} < x_{HI}$ ) und Strömungsphase ( $x = 22 \text{ cm}$ ) dargestellt. Entgegen der Erwartung hat sich das Temperaturprofil nach 22 cm nur bis zur Filmmitte ausgebildet. Die oberen Schichten weisen somit noch die Anfangstemperatur auf. Dies wurde auch durch Messungen [1] bestätigt. Stücheli [1] konnte mit einem Laser-Doppler-Anemometer die Geschwindigkeitsprofile eines beheizten Filmes ausmessen. Seine Ergebnisse stimmen mit den vorliegenden Berechnungen überein.

Abb. 5 und 6 zeigen den Einfluss der Plattenneigung  $\alpha$  und der Anfangshöhe auf die sich einstellende Filmhöhe auf der Platte. Bei allen Berechnungsfällen wurde mit gleicher Aufheizlänge und gleicher Aufheizart (linearer Temperaturzuwachs von  $T_0$  auf  $T_{Platte}$ ) gearbeitet. Deutlich ist die Abnahme der Filmhöhe auch noch zwischen  $x = 15 \text{ cm}$  und  $x = 20 \text{ cm}$  sichtbar, was vom nicht vollständig ausgebildeten Temperaturprofil herrührt.

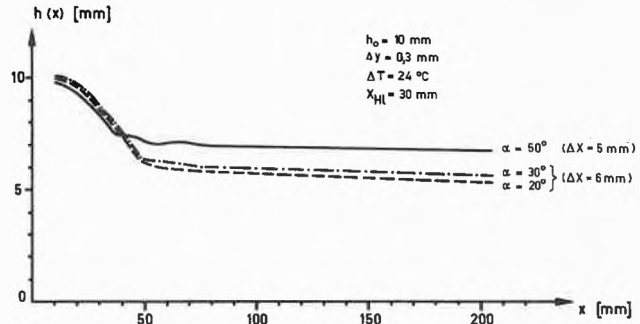


Abb. 5: Einfluss der Plattenneigung auf die Höhe des beheizten Filmes.

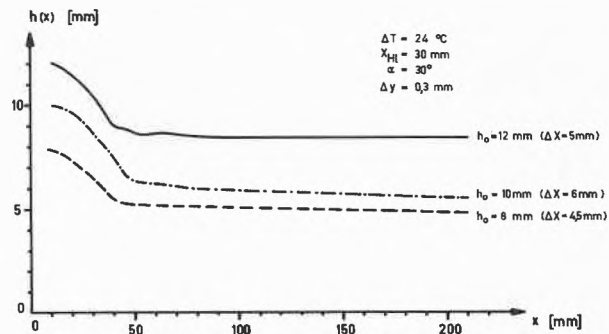


Abb. 6: Einfluss der Anfangshöhe auf die Höhe des beheizten Filmes.

Die Verfasser danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.621) für die Bereitstellung der finanziellen Mittel zur Durchführung der Untersuchungen.

Symbolverzeichnis

$a$	$\lambda / (\rho c_p)$ Temperaturleitfähigkeit	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
$c_p$	spezifische Wärme bei konstantem Druck	$[\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
$Dx$	Abstand des Netzpunktes in $x$ -Richtung	$[\text{m}]$
$Dy$	Abstand des Netzpunktes in $y$ -Richtung	$[\text{m}]$
$g$	Gravitationskonstante	$[\text{m s}^{-2}]$
$h(x)$	Höhe des Filmes an der Stelle $x$	$[\text{m}]$
$h_0$	Höhe des ausgebildeten unbeheizten Filmes	$[\text{m}]$
$p$	Druck	$[\text{N m}^{-2}]$
$q$	Wärmefluss	$[\text{W m}^{-2}]$
$T$	Temperatur	$[\text{K}]$
$T_0$	Temperatur des unbeheizten Filmes = Umgebungstemperatur	$[\text{K}]$
$T(J, N)$	Temperatur im Netzpunkt $(J, N)$	$[\text{K}]$
$T_M$	Mitteltemperatur	$[\text{K}]$
$T_{Platte}$	Temperatur auf der Plattenoberfläche	$[\text{K}]$
$u$	Geschwindigkeit in Plattenrichtung	$[\text{m s}^{-1}]$
$U(J, N)$	Geschwindigkeit im Netzpunkt $(J, N)$	$[\text{m s}^{-1}]$
$v$	Geschwindigkeit senkrecht zur Platte	$[\text{m s}^{-1}]$
$V(J, N)$	Geschwindigkeit im Netzpunkt $(J, N)$	$[\text{m s}^{-1}]$
$x_{HI}$	Aufheizstrecke	$[\text{m}]$
$x, y$	Achsenbezeichnung nach Abb. 1	$[\text{m}]$
$\alpha_{PF}$	Wärmeübergangszahl	$[\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}]$
$\alpha$	Neigungswinkel	$[\text{o}]$
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$[\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
$\mu$	dynamische Viskosität	$[\text{Ns m}^{-2}]$
$\rho$	Dichte	$[\text{kg m}^{-3}]$
$\Delta$	Differenz	$[-]$

## Literaturverzeichnis

- 1 A. Stücheli: Ebene isotherme und nicht-isotherme Rieselfilmströmung Newtonscher und nicht-Newtonscher Flüssigkeiten. Dissertation ETH Zürich Nr. 5785 (1976).
- 2 L. Landau und E. Lifschitz: Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. VI, Akademie-Verlag, Berlin 1971.
- 3 R. Bird, W. Stewart und E. Lightfoot: Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1960.
- 4 M. Oezisik: Boundary Value Problems of Heat Conduction, International Textbook Company, Scranton, Pennsylvania 1968.
- 5 A. Björk und G. Dahlquist: Numerische Methoden, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien 1972.

## Einfluss von Kondensationseffekten auf die Staubabscheidung

M. Lemann\* und F. Widmer\*\*, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich



M. Lemann

## Abstract

By the separation of aerosols from air an improved separation efficiency can be obtained by condensation effects in wet scrubbers. The investigations carried out in a test plant show that in the air-vapour-aerosol-mixture supersaturated by injection of vapour (mean diameter of the aerosol particles  $0,84\mu\text{m}$ ) in the venturi separator above all an essential increased separation of the smallest aerosol particles can be obtained. This effect is especially because of the grow-up of the particles by extension of the condensed vapour and partly by turbulent agglomeration.

## 1. Einleitung

Obschon der Staubbiederschlag auf die Erde zurückgeht – seit 1964 um 40% – nimmt der in der Luft schwebende Staubanteil zu [1]. Langfristige Immissionsmessungen zeigen eine Verschiebung zu Feinstäuben  $< 10\mu\text{m}$ . Feinstäube  $< 2\mu\text{m}$  rufen verschiedene unerwünschte Erscheinungen hervor. Dazu gehören unter anderem folgende Nachteile:

- Teilchen mit Durchmesser zwischen  $0,1$  und  $1,0\mu\text{m}$  dringen bis in die feinsten Lugenwege, die sogenannten Alveolen (hier findet der Stoffaustausch statt), vor.
- Feinstaub reduziert die Sicht im Freien sehr stark.
- Feinstaub bleibt sehr lange als Schwebstaub in der Atmosphäre.

\* Dipl. Ing. M. Lemann, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, CH-8092 Zürich

\*\* Prof. Dr. F. Widmer, Vorsteher des Institutes für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, CH-8092 Zürich

Diese Feststellungen rufen nach einer wesentlichen Verbesserung der Abscheideleistung von Staubabscheidern bezüglich dem Feinstaubanteil. Feinstäube werden durch Nasswäscher relativ gut zurückgehalten und daher sollen die weiteren Ausführungen auf Nasswäscher beschränkt bleiben.

In einem Nasswäscher führen folgende drei Vorgänge zum Kontakt zwischen Staub und Waschflüssigkeit:

- a. Der direkte Zusammenstoss zwischen Staubpartikel und Wassertropfen.
- b. Die Brownsche Molekularbewegung der Staubpartikel (Teilchen mit einem Durchmesser  $d_p < 0,1\mu\text{m}$  werden in ihren Bewegungen durch die Zusammenstösse mit Gasmolekülen beeinflusst und bewegen sich daher wie die Gasmoleküle sehr unregelmässig, wobei sie mit dieser Eigenbewegung bis auf die Tropfenoberfläche diffundieren können.)
- c. Die Kondensationseffekte (Schleppdiffusion, turbulente Agglomeration und Teilchenwachstum durch Kondensatanlagerung). Betrachtet man die Feinstäube, so zeigt es sich, dass durch die Kondensationsvorgänge bei Nasswäschern eine Abscheidegradverbesserung herbeigeführt werden kann [2-6].

## 2. Kondensationseffekte

Die Kondensationseffekte kann man durch verschiedene Mechanismen hervorrufen. Das Ziel dabei ist immer, den Wasserdampf zum Auskondensieren zu bringen, wozu eine Wasserdampfübersättigung notwendig ist.

Bei der Mischkondensation werden entweder zwei mit Wasserdampf gesättigte Gasströme mit unterschiedlichen Temperaturen zusammengebracht, wodurch sich eine Wasserdampfübersättigung einstellt oder man mischt einem warmen, gesättigten Luftstrom einen kalten, ungesättigten Luftstrom bei. Am häufigsten aber wird das Aerosol-Luft-Gemisch direkt durch Wasserdampfzugabe übersättigt.

Die adiabate Expansion als auslösender Mechanismus der Wasserdampfkondensation ist beim Venturiabscheider vorhanden. Im Diffusor, vor der Venturikehle, steigt die Strömungsgeschwindigkeit mit ab-

nehmendem Strömungsquerschnitt an und bewirkt dadurch eine Temperatur- und Druckabnahme, sofern der Vorgang als adiabatisch angenommen werden kann. Damit eine Wasserdampfkondensation eintritt, muss die Abkühlung die Verschiebung der Taulinie aufgrund der Druckänderung überwiegen. Im Konfusor, welcher der Venturikehle folgt, verdampft das Kondensat aber grösstenteils wieder, was durch Eindüsen von Kaltwasser verhindert werden kann.

Beim dritten und letzten Mechanismus handelt es sich um die Kühlung an einer kalten Oberfläche oder um die Einspritzkühlung. Dabei bewirkt die kalte Stelle (Oberfläche, Wassertropfen) ein Auskondensieren von Wasserdampf an ihrer Oberfläche. Dieser Mechanismus findet meistens bei sehr heissen und feuchten Gasen seine Anwendung.

Die beschriebenen drei Mechanismen rufen ein Auskondensieren von Wasserdampf hervor, wodurch folgende Effekte auf das abzuscheidende Aerosol erzielt werden:

a) Die Schleppdiffusion: In der Dampf-Licht-Umgebung einer kalten Oberfläche, an welcher Wasserdampf auskondensiert, entsteht ein Dampfkonzentrationsgefälle. Dampfmoleküle, die aufgrund dieses Gradienten zur Oberfläche hin diffundieren, schleppen dabei Aerosolteilchen mit und erzeugen einen entgegengesetzten konvektiven Verdrängungsstrom der Luft. Daneben bewirkt der Temperaturgradient, der zwischen der Oberfläche und den Aerosolteilchen herrscht, eine Thermodiffusion der grösseren Aerosolteilchen gegen die kalte Oberfläche. Bisher durchgeführte Messungen zeigen allerdings, dass die Schleppdiffusion keinen wesentlichen Einfluss auf die Staubabscheidung hat [2-4].

b) Die turbulente Agglomeration: Die in einem Aerosol-Luft-Strom vorhandenen Turbulenzen begünstigen das Agglomerieren von Aerosolteilchen. Dabei wird die Agglomerierfähigkeit durch Wasserdampf, der an den Aerosolteilchen auskondensiert, noch erhöht, da bei den oberflächenbenetzten Teilchen das Wasser zusätzliche Bindungskräfte hervorruft.

c) Das Teilchenwachstum durch Kondensatanlagerung: Der an der Oberfläche von Aerosolpartikeln auskondensierende Wasserdampf vergrössert diese, wodurch sie besser abscheidbar sind. Dabei spielen die Teilchengrösse und die Natur der Teilchen (Benetzbarkeit, Form) eine wesentliche Rolle. Aus der Druckformel von Thomson-Gibbs geht hervor, dass der Wasserdampf vor allem an den grösseren Teilchen auskondensieren muss. Die Formel von Thomson-Gibbs gibt den Dampfdruck an der Tropfenoberfläche in Funktion des Tropfenradius  $r_{Tr}$  an (Gl. 1):

$$p_{Tr} = p_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \sigma_{Tr} \cdot M_{Tr}}{R_r \cdot T \cdot \rho_{Tr} \cdot r_{Tr}}\right) \quad (1)$$

Die Messungen von Prakash [6] bestätigen diese Aussage bei nicht hygroskopischen Partikeln. Dagegen zei-

gen hygroskopische oder wasserlösliche Teilchen ein konformes Wachstumsverhalten aller Tropfenfraktionen. Yoshida [5] wiederum zeigt theoretisch, dass die Wachstumsgeschwindigkeit unter Dampfkondensation bei kleineren Tropfen grösser sein muss als bei grösseren Tropfen. Die dabei verwendete Gleichung für die Wachstumsgeschwindigkeit in Funktion des Tropfenradius  $r_{Tr}$  lautet (Gl. 2):

$$\frac{dr_{Tr}}{dt} = \frac{D \cdot M_{Tr}}{R_r \cdot T \cdot \rho_{Tr} \cdot r_{Tr}} (p_{\infty} - p_{Tr}) \left(1 + \frac{p_{Tr} + p_{\infty}}{2 \cdot p_0}\right) \quad (2)$$

Auch Yoshida kann diese Behauptung experimentell nicht nachweisen. Er misst ebenfalls ein konformes Wachstumsverhalten aller Fraktionen, wobei er Versuche mit hydrophoben wie auch mit hydrophilen Aerosolen durchführt.

### 3. Die Versuchsanlage

Das Ziel der durchgeführten Arbeit bestand darin, die Abscheidung von Feinstäuben in einem Venturiabscheider unter dem Einfluss von kondensierendem Wasserdampf zu untersuchen. Der benützte Venturiabscheider war ein halbertechnischer Apparat mit einem mittleren Gasdurchsatz von 500 m<sup>3</sup>/h. Der Aufbau der Versuchsanlage ist aus Abb. 1 ersichtlich.

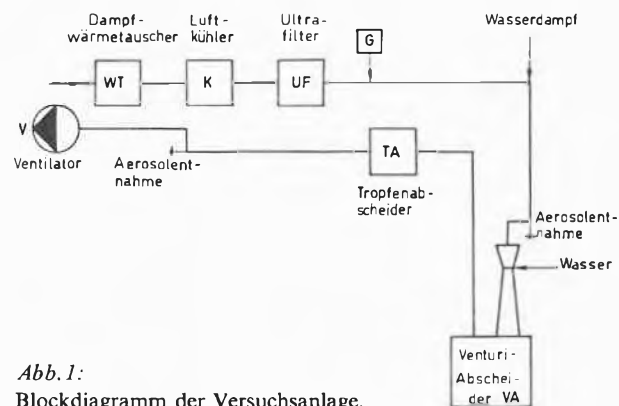


Abb. 1: Blockdiagramm der Versuchsanlage.

Die Luft durchströmte den Dampf-Wärmetauscher WT, den Luftkühler K und den Ultrafilter UF, damit nun der vorkonditionierten und gereinigten Luft das Aerosol beigegeben werden konnte, welches ein im Eigenbau hergestellter Zerstäubungsgenerator G lieferte. Zerstäubt wurde der Kunststoffweichmacher DOP (Di-2-Aethylhexylphthalat). Nach der Dampfzugabe erfolgte die erste isokinetische Aerosolprobenentnahme (Einbau einer BC-Öffnung mit nachgeschaltetem Konfusor), worauf das beladene Gas den Venturiabscheider VA mit einem nachgeschalteten Tropfenabscheider TA, welchem die zweite Aerosolmessstelle folgte, durchströmte.

Der Aerosolgenerator lieferte ein Aerosol, das einen mittleren Durchmesser von  $\bar{d}_p = 0,84 \mu m$  (Standardabweichung  $\sigma = \pm 0,53 \mu m$ ) aufwies, und die Korngrössenanalyse zeigte, dass 75 Gew.% des erzeugten Aerosols einen Teilchendurchmesser hatte, der unter

Tabelle 1: Betriebsdaten für den Venturi bei Dampfzugabe ( $V_{G\alpha}^*$  bei 22°C)

$T_6$ [°C]	$V_{G\alpha}^*$ [m³/h]	$m_L^*$ [kg/h]	$m_{WD}^*$ [kg/h]	$L$ [l/m³]	$V_{G,K}^*$ [m³/h]	$m_{WD, kon}^*$ [kg/h]	$w_{G,K}$ [m/s]	$L_K$ [l/m³]
68	500	564	160	3,0	799	22,1	65,1	1,87
65	500	564	129	3,0	756	13,8	61,4	1,98
60	500	564	95	3,0	702	10,3	56,9	2,14
58	500	564	83	3,0	680	7,5	55,1	2,21
57	500	564	77	3,0	673	6,3	54,7	2,23
56	500	564	74	3,0	662	6,9	53,8	2,26
55	500	564	70	3,0	652	6,6	53,1	2,30
50	500	564	52	3,0	619	7,2	50,1	2,43
40	500	564	24	3,0	569	2,7	46,2	2,64
30	500	564	8	3,0	529	1,1	43,0	2,83
22	500	564	—	3,0	504	—	40,9	2,98
70	500	564	178	1,5	832	19,1	67,5	0,90
60	500	564	96	1,5	698	10,4	56,7	1,07
50	500	564	53	1,5	619	6,7	50,3	1,21
50	425	482	43	3,0	526	3,4	42,7	2,43
50	575	656	61	3,0	713	8,3	57,9	2,42

einem Mikrometer lag. Gemessen wurde das Aerosol mit einem graphimetrischen (Kasaden-Impaktor) und mit einem lichtoptischen (Sigrist-Photometer) Messgerät. Die Anfangsbeladung in der Anlage lag bei 210 mg/Nm³ (Andersen-Sampler) resp. 180 mg/Nm³ (Sigrist-Photometer) Staub pro Luftvolumen. Es wurden Abscheideversuche mit und ohne Dampfzugabe durchgeführt.

Tabelle 2: Betriebsdaten für den Venturi ohne Dampfzugabe ( $V_{G\alpha}^*$  bei 22°C)

$T_6$ [°C]	$V_{G\alpha}^*$ [m³/h]	$m_L^*$ [kg/h]	$L$ [l/m³]	$V_{G,K}^*$ [m³/h]	$w_{G,K}$ [m/s]	$L_K$ [l/m³]
68	500	564	3,0	580	46,8	2,60
65	500	564	3,0	572	46,5	2,62
60	500	564	3,0	565	45,9	2,65
58	500	564	3,0	562	45,6	2,67
55	500	564	3,0	558	45,3	2,69
50	500	564	3,0	547	44,4	2,74
40	500	564	3,0	529	43,0	2,83
30	500	564	3,0	515	41,8	2,91
69	500	564	1,5	580	47,1	1,29
60	500	564	1,5	565	45,9	1,33
50	500	564	1,5	547	44,4	1,37
50	425	482	3,0	464	37,7	2,75
50	575	656	3,0	634	51,4	2,72

4. Versuchsergebnisse

Die Abscheidegradmessungen zeigen, dass der Abscheidegrad eines Venturiabscheiders durch Dampfzugabe grundsätzlich verbessert werden kann (Abb. 2). Dabei ist der Abscheidegrad  $\eta$  folgendermassen definiert ( $C_{N\alpha}$ : Staubbeladung bei normierten Luftbedingungen):

$$\eta = \frac{C_{N\alpha} - C_{N\omega}}{C_{N\alpha}} \cdot 100 \quad [\%]$$

Die Darstellung des Abscheidegrades in Funktion der Temperatur  $T_6$  am Venturieintritt (Abb. 2) sagt aber nichts über den spezifischen Arbeitsaufwand  $P$  aus,

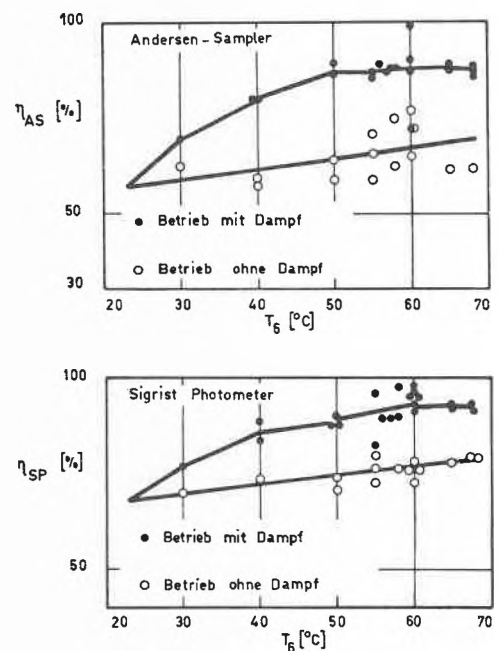


Abb. 2: Gesamtabscheidegrad  $\eta$  ( $\eta_{AS}$  aus den Messungen mit dem Andersen-Sampler;  $\eta_{SP}$  aus den Messungen mit dem Sigrist-Photometer) bei Betrieb der Anlage mit und ohne Dampf, in Funktion der Mischtemperatur  $T_6$ .

der notwendig ist, um den entsprechenden Abscheidegrad zu erreichen. Die Definition des spezifischen Arbeitsaufwandes  $P$  lautet:

$$P = \frac{V_G^* (\Delta p_{VA} + \Delta p_{TA}) + V_W^* \cdot \Delta p_W}{V_G^*} \quad [N/m^3]$$

Abb. 3 zeigt den Abscheidegrad in Funktion von  $P$ . Auch hier ist eine Verbesserung des Abscheidegrades durch Dampfzugabe bei gleichbleibendem spezifischem Arbeitsaufwand zu beobachten. Stellt man den Abscheidegrad bei Dampfzugabe in Funktion der auskondensierenden Dampfmenge dar, ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abb. 4). Dabei handelt es sich bei der auskondensierenden Dampfmenge  $m_{WD, kon}^*$

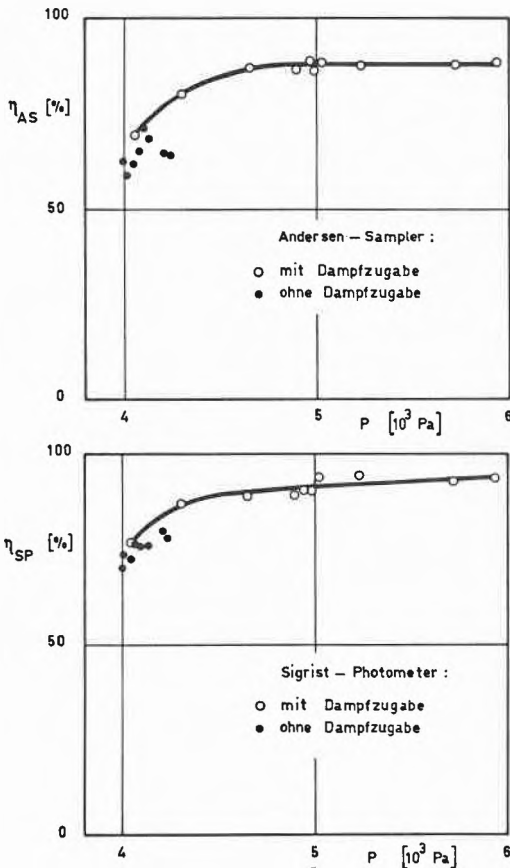


Abb. 3: Gesamtabscheidegrad  $\eta_{AS}$  und  $\eta_{SP}$  in Funktion des spezifischen Arbeitsaufwandes  $P$ .

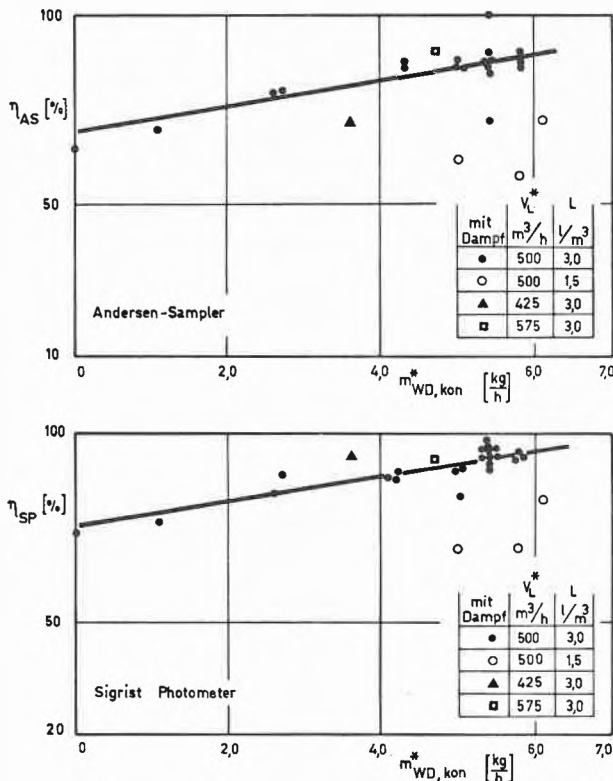


Abb. 4: Abscheidegrad bei Dampfbetrieb in Funktion der auskondensierten Dampfmenge  $m_{WD, kon}^*$ .

um denjenigen Dampf, der theoretisch auskondensieren muss, um eine gewünschte Temperatur  $T_6$  vor dem Venturieintritt zu erreichen. In Abb. 5 wurden die Fraktionsabscheidegrade (ermittelt aus den Beladungsmessungen mit dem Andersen-Sampler) als Funktion der auskondensierenden Dampfmenge  $m_{WD, kon}^*$  aufgezichnet. Dabei weisen die einzelnen Aerosolfraktionen darauf hin, dass der Wasserdampf vermehrt an den kleineren Partikeln auskondensiert, denn die Zunahme des Fraktionsabscheidegrades mit steigender Dampfmenge, welche an den Aerosolpartikeln auskondensiert, ist bei der kleinsten Fraktion am grössten.

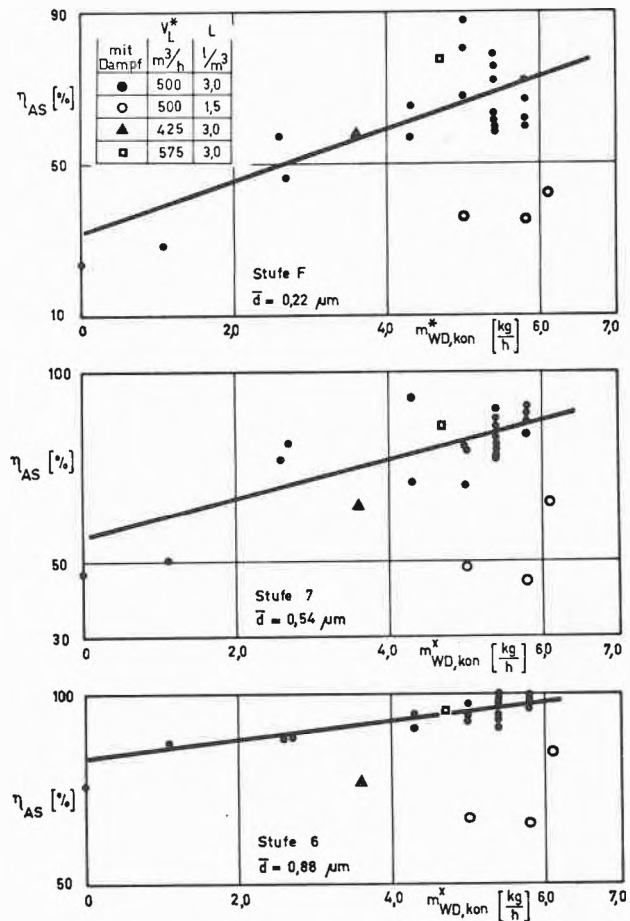


Abb. 5: Fraktionsabscheidegrad bei Dampfbetrieb in Funktion der auskondensierenden Dampfmenge  $m_{WD, kon}^*$  für die Stufen F bis 6.

Die Abb. 4 und 5 deuten darauf hin, dass der Abscheidegrad des Venturiabscheiders nur durch diejenige Dampfmenge  $m_{WD, kon}^*$  beeinflusst wird, die unmittelbar nach der Dampfzugabe an den Aerosolpartikeln auskondensiert.

### 5. Ergebnisse aus der Literatur

Bis jetzt veröffentlichte Messungen über die Abscheidegradverbesserung bei Nasswäschern durch Wasserdampfkondensation wurden praktisch alle in Ver-

suchsanlagen mit Labormassstab durchgeführt. Dabei untersuchte man mehrheitlich Waschtürme [3, 7] oder Rohrscrubber [4, 6] bezüglich Abscheidegradverbesserung, oder aber es wurden Versuche durchgeführt, welche Auskunft über die Grundlagen der Kondensationsvorgänge geben sollten [2, 5].

Einzig in einem Artikel von Litvinov [8] findet man Angaben über einen Venturiabscheider, der einem Schaumscrubber vorgeschaltet war, um Kohlestaub zu agglomerieren. Gelangte das Gas mit der Taupunkttemperatur in den Venturi, wurde die Endbelastung nach dem Schaumscrubber minimal. Litvinov führte dieses Ergebnis auf eine maximale Agglomeration des Staubes, durch die Kondensatschicht an den Staubteilchen hervorgerufen, zurück.

Die Untersuchungen an Waschtürmen ergeben ebenfalls Abscheidegradverbesserungen unter der Einwirkung von kondensierendem Wasserdampf. Lohs [7] zeigt in seiner Dissertation, dass der Abscheidegrad eines Waschturmes sowohl bei hydrophilen (Natriumsulfat) wie bei hydrophoben (Polystyrol) Teilchen eine Funktion der effektiv auskondensierenden (an den Staubteilchen wie auch an den Wänden des Waschturmes) Dampfmenge ist. Dabei gibt er nur Fraktionsabscheidegrade an.

Calvert [3] fasst in seiner Arbeit die Resultate verschiedener Autoren zusammen. Er stellt den Staubdurchdringungsgrad in Funktion des Verhältnisses von effektiv auskondensierender Dampfmenge  $m_{WD, kond, eff}^*$  zum Luftmassenstrom  $m_L^*$  dar. In dieser Zusammenstellung werden auch die Messergebnisse von Lancaster [4] und Prakash [6] berücksichtigt. Ebenfalls von Litvinov [8] sind Resultate aufgeführt.

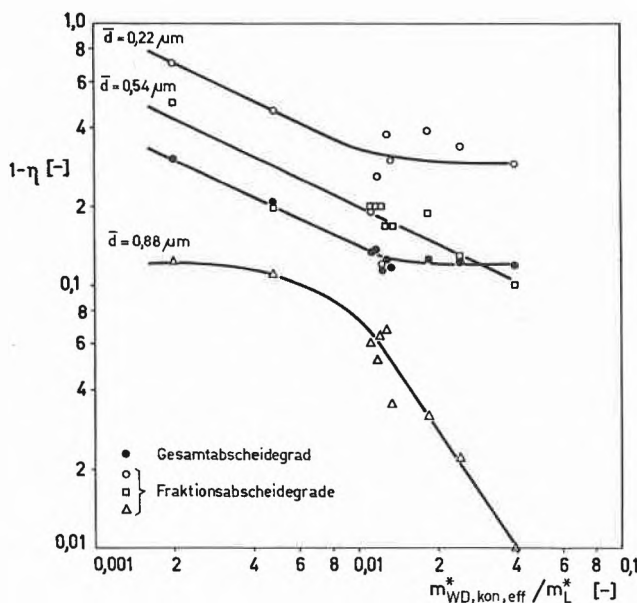


Abb. 6: Durchdringungsgrade ( $1-\eta$ ) in Funktion der effektiv auskondensierenden Dampfmenge  $m_{WD, kond, eff}^*$  (gravimetrisches Messgerät).

Einige Messungen zeigen in dieser Darstellungsart einen linearen Zusammenhang, andere weichen stark davon ab. Alle bei Calvert [3] aufgeführten Messergebnisse weisen aber darauf hin, dass der Staubdurchdringungsgrad ( $1-\eta$ ) mit zunehmender auskondensierender Dampfmenge pro Luftmasse sinkt.

Die von Calvert verglichenen Messungen basieren auf gravimetrischen Messgeräten. Eine Darstellung der eigenen gravimetrisch ermittelten Staubdurchdringungsgrade zeigt Abb. 6. Sie weist darauf hin, dass die kleinste Fraktion mit einem mittleren Partikeldurchmesser  $\bar{d}_p = 0,22 \mu m$  den Verlauf des Gesamtabscheidegrades bestimmt. Den oben erwähnten Zusammenhang zwischen Staubdurchdringungsgrad und auskondensierender Dampfmenge kann man auch hier feststellen. Dabei sinkt der fraktionelle Durchdringungsgrad mit zunehmender Dampfkondensatmenge bei den grossen Partikeln stärker ab.

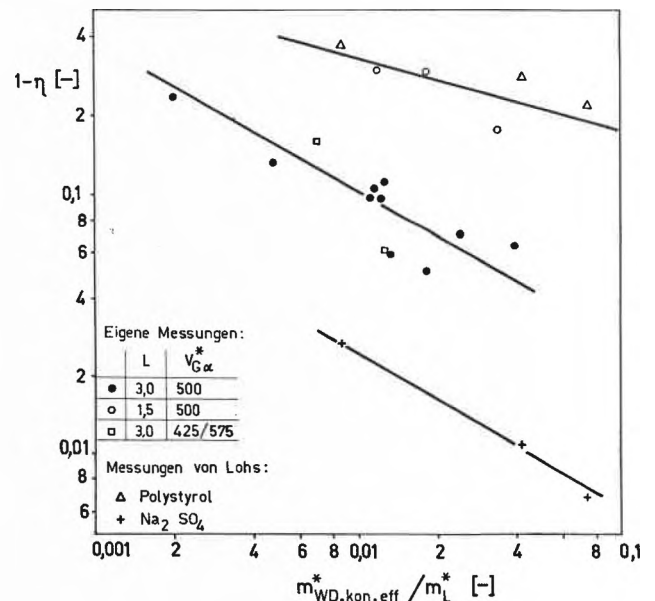
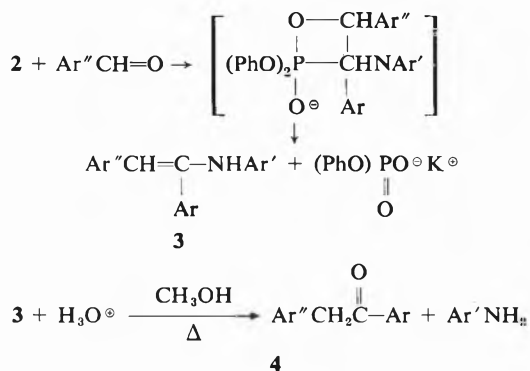


Abb. 7: Durchdringungsgrad ( $1-\eta$ ) in Funktion der effektiv auskondensierenden Dampfmenge  $m_{WD, kond, eff}^*$  (optische Messgeräte).

In Abb. 7 sind die Messresultate von Lohs (umgerechnet auf Gesamtabscheidegrade), die mit einem optischen Staubmessgerät ermittelt wurden, mit den eigenen optisch ermittelten Resultaten zusammen aufgezeichnet. Die optische Messmethode deutet auch einen linearen Zusammenhang zwischen Durchdringungsgrad und auskondensierender Dampfmenge an. Dabei stimmen die Messungen von Lohs (durchgeführt mit einem hydrophoben Aerosol) mit den eigenen Messungen (durchgeführt bei einer Wasserbelastung  $L = 1,5 l/m^3$  und mit einem hydrophoben Aerosol) gut überein.

Die Verfasser danken der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Forschungsarbeit (Projekt Nr. 837).




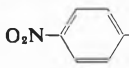
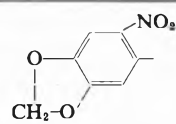

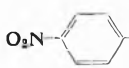
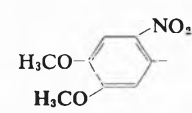
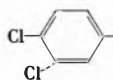
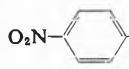
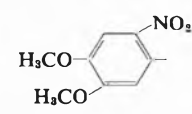
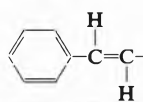
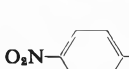
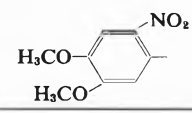


The type 1 compounds which serve as starting materials were prepared by known methods [1a, 2]. The

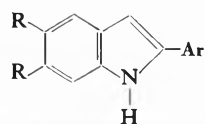
carbanions of type 2 were generated by dissolving the corresponding diphenyl 1-[(4-nitrophenylamino)]-1-phenylmethanephosphonates in tetrahydrofuran at  $-78^\circ$  and adding an equivalent amount of methanolic KOH. This was followed by addition of an appropriately substituted benzaldehyde resulting in the formation of the secondary enamines of type 3. These compounds were easily hydrolyzed to the desired desoxybenzoins of type 4. The type 3 and type 4 compounds which were prepared according to this sequence are listed in Table 1.



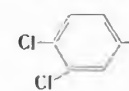
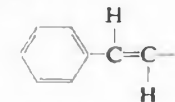
The nitrodesoxybenzoins could conveniently be reduced to aminodesoxybenzoins by dithionite anion in ethanolic solution. Ring closure to indoles took place under the reaction conditions (see Table 2).

Table 1

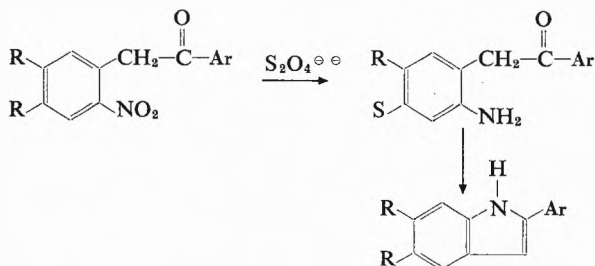
Enamines	$\text{Ar}''\text{CH}=\text{C}(\text{Ar})\text{NHar}'$			Desoxybenzoins		$\text{Ar}''\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{Ar}$		
Ar	Ar'	Ar''	Formula	M.P. °C	Yield %	Formula	M.P. °C	Yield %
(1) 			$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$	187-88	44 (Et)	(1a) $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_5$	187-88	54 (Et)
(2) 			$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$	195-96	50 (M)	(2a) $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_5$	178-79	96 (M)
(3) 			$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_6$	145-46	47 (M)	(3a) $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_5$	201-202	86 (Et)
(4) 			$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$	201-202	87 (I)	(4a) $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_5$	153-54	82 (Et)

Solvents of recrystallization: Et = ethanol, M = methanol, I = isopropanol

Table 2  
Indoles

R	R	Formula	M.P. °C	Yield %
(5) $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$		$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}$	237-38	63 (Bz)
(6) $\text{H}_3\text{CO}-$		$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$	180-81	43 (Bz)
(7) $\text{H}_3\text{CO}-$		$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}$	223-24	65 (Bz)
(8) $\text{H}_3\text{CO}-$		$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	221-22	51 (M)

Solvents of recrystallization: Bz = benzene M = methanol



The structures of the indoles were confirmed by elemental analysis and spectral data. In addition the 5,6-methylenedioxy-2-phenylindole [3, 4] was independently synthesized from 3,4-methylenedioxyphenylhydrazine and acetophenone according to Fischer's indole synthesis. The preparation of indoles from desoxybenzoins obtained through a reaction involving  $\alpha$ -heterosubstituted phosphonate carbanions has several advantages over known methods, among these advantages are (1) readily available starting materials, (2) practically no limitations as to type of substituents, (3) no formation of isomers in the case of di and higher substituted indoles.

All reported compounds gave satisfactory elemental analysis (within .4%); also all the assigned structures are in agreement with NMR-, IR-, and UV- data.

## Experimental

The following procedures should serve as examples for syntheses with  $\alpha$ -heterosubstituted phosphonate carbanions to give desoxybenzoins and indoles.

### Preparation of Phosphonates (1):

#### Diphenyl 1-[(4-nitrophenylamino)]-3-phenyl-2-propenephosphonate:

A solution of 13.2 g (0.1 mole) cinnamaldehyde and 13.8 g (0.1 mole) of 4-nitroaniline in 300 ml benzene was gently refluxed. The generated water which indicated formation of a Schiff's base was removed by means of a Dean-Stark trap. After completion of the reaction and cooling to room temperature (regardless whether the Schiff base precipitated or not) 23.4 g (0.1 mole) of diphenyl phosphite was added and the resulting mixture was refluxed for one hour. The reddish oil which resulted after distilling off the benzene was taken up in 300–400 ml ether and kept in the refrigerator until crystallization occurred (3–6 hours). For purification the product was recrystallized from ethyl acetate.

### Preparation of Enamines:

#### N-[1-[3,4-dimethoxyphenylmethylene]-3-phenyl-2-propenyl]-4-nitrobenzamine (4):

A solution of the above phosphate (0.005 mole) in 250 ml tetrahydrofuran was kept at  $-78^{\circ}$  and 0.005 mole of potassium hydroxide, (a 10% solution of potassium hydroxide in methanol was used), was added slowly. A deep blue color was generated indicating formation of a carbanion. To this solution was added 0.005 mole of 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzaldehyde dissolved in 10 ml of tetrahydrofuran. This solution was stirred for 2–3 hours at  $-78^{\circ}$ , and stirring was continued for another 6–8 hours, during which time the reaction mixture was allowed to come to room temperature.

The progress of the reaction was monitored by t.l.c., and the disappearance of one of the two or both of the starting materials, with appearance of a new compound was considered to be the end point. (In some cases the sodium salt of the diphenyl ester of phosphoric acid precipitated, indicating the end point of the reaction.)

On completion of the reaction tetrahydrofuran was evaporated under vacuum and the resulting oily residue was treated with 200–300 ml of distilled water. (On some occasions at this step the enamine precipitated. It was filtered and recrystallized from a suitable solvent, see table). The aqueous solution was extracted either with ethyl ether or dichloromethane. The extracts were dried and evaporated to yield a red oil. This resulting red oil could be brought to crystallization from ethanol to afford the expected enamine (see table).

### Preparation of Desoxybenzoins:

#### 1-(4,5-Dimethoxy-2-nitrophenyl)-4-(phenyl)-3-butene-2-one (4a):

To a suspension of 0.005 mole of 4 in 40–50 ml of methanol 5–10 ml of concentrated hydrochloric acid was added and the resulting reaction mixture was refluxed for 45 minutes to 1 hour. The mixture was allowed to cool to room temperature and was diluted with 150–200 ml water. This resulted in a yellowish turbid solution which was extracted several times with dichloromethane. The extracts were combined, dried, and the solvent evaporated, affording a pale yellow semi-solid residue, which was crystallized from ethanol. The structure assignment of the resulting desoxybenzoin was made on basis of its spectral data and elemental analysis.

### Preparation of Indoles:

#### 5,6-Dimethoxy-2-(styryl)-indole (8):

To a well stirred solution of 0.005 mole of 4a in 100–150 ml of 95% ethanol was added a seven fold excess of aqueous sodium dithionite solution. This reaction mixture was stirred for 8–9 hours and the progress of the reaction was monitored by t.l.c. Formation of the indole was indicated by a brightly fluorescing spot on the t.l.c. plate when eluted in benzene, this spot being of a slightly higher  $R_f$  value than the corresponding desoxybenzoin. On completion of the reaction, the ethanolic solution was evaporated until a brownish white precipitate began to appear. At this point, the evaporation was discontinued, the precipitate was filtered and the residue was crystallized from benzene. The structure was assigned on the basis of its spectral data and elemental analysis.

### Acknowledgment

This investigation was partially supported by Grant CA-16666, awarded by the National Cancer Institute, DHEW.

### References

- 1 a Hans Zimmer and P.J. Bercz: Justus Liebig's Ann.Chem. 686 (1965) 107;
- b Hans Zimmer, P.J. Bercz, O.J. Malteniks and M.W. Moore: J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965) 2777;
- c Hans Zimmer, P.J. Bercz and G. Heuer: Tetrahedron Letters 1968, 171;
- d Hans Zimmer and K.R. Hickey: Angew. Chem. 83 (1971) 942;
- e Hans Zimmer, K.R. Hickey and R. Schumacher: Chimia 28 (1974) 656.
- 2 E.K. Fields: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 1528.
- 3 G.R. Clemo and J. Weiss: J. Chem. Soc. 1945, 702.
- 4 W. Perkin and L. Rubenstein: J. Chem. Soc. 1926, 357.

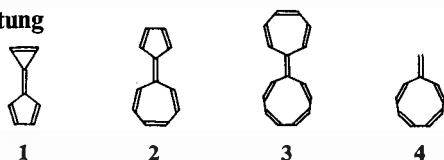
## Synthese von Nonaheptafulvalen-Vorstufen<sup>\*,\*\*</sup>

Markus Neuenschwander<sup>\*\*\*</sup> und Alfred Frey, Institut für Organische Chemie, Universität Bern

### Abstract

Possible precursors of the attractive nonaheptafulvalene (3) are prepared by reaction of acetoxy-tropylium-fluoroborate (5a) as well as of bromo-tropylium-bromide (5b) with lithium-cyclononatetraenide. The structure of the substituted cycloheptatrienyl-cyclononatetraenes 6 has been proved by NMR-spectroscopy as well as by valence-isomerisation to acetoxycycloheptatrienyl- and bromocycloheptatrienyl-cyclononatetraenes 7a and 7b respectively.

### Einleitung



Pentatriafulvalen<sup>1</sup> (1), Heptapentafulvalen<sup>1</sup> (2) und Nonaheptafulvalen (3) sind interessante zyklisch gekreuzt konjugierte Verbindungen, deren Drei- und Siebenring Elektronendonator-, deren Fünf- und Neunring dagegen Elektronenakzeptor-Eigenschaften aufweisen. Aufgrund eines heuristischen Stabilitätskonzepts [2], das sich bei Pentafulvenen und Heptafulvenen vielfach bewährt hat, könnte man erwarten, dass diese Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Fulvenen thermisch recht stabil sind. In Übereinstimmung damit sagen einfache HMO-Berechnungen für Calicen (1) und Sesquifulvalen (2) recht grosse Delokalisierungsenergien voraus. Leider sprechen die vorliegenden präparativen Ergebnisse gegen eine hohe Stabilität der Fulvalene 1 bis 3: So ist Calicen (1) trotz zahlreichen Anstrengungen nur in Form von substituierten Derivaten bekannt [3], während Sesquifulvalen (2) ohne Stabilisierung sehr reaktiv ist [4] und erst kürzlich in spektroskopisch reiner Form isoliert werden konnte [5]. Von Nonaheptafulvalen (3) sind nur zwei hochanellierte Derivate bereitet worden [6], die keine Aussagen über die Grundzustandseigenschaften von 3 gestatten, dagegen ist der unsubstituierte Grundkörper 3 unbekannt.

### Synthese von Nonaheptafulvalen – Vorstufen

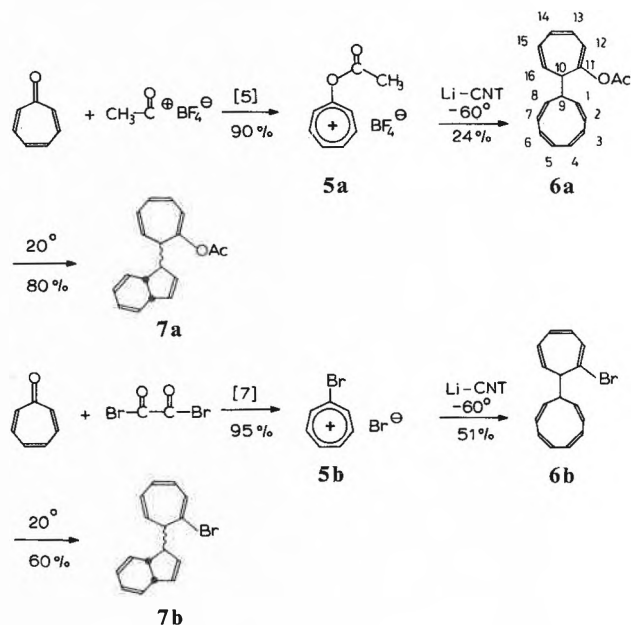
Sesquifulvalen (2) kann in einfacher Reaktion aus Acetoxytropylium-fluoroborat (5a) und Natriumcyclopentadienid mit einer Gesamtausbeute von 70% (ausgehend von Tropon) bereitet werden [5]. Ferner ist Nonafulven (4) in Erweiterung der von Schaltegger und Neuenschwander entwickelten Fulvensynthese [8]

<sup>1</sup> Trivialnamen: Calicen (1), Sesquifulvalen (2).

\* Eingegangen am 29. Juni 1977

\*\* 20. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 19. Mitteilung [1]

\*\*\* Prof. Dr. M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität, 3012 Bern, Freiestrasse 3



aus Brommethylacetat und Lithiumcyclononatetraenid zugänglich [9]. Durch Kombination der beiden Verfahren erhält man einen aussichtsreichen Synthesepfad für Nonaheptafulvalen (3).

In der Tat reagiert Acetoxy-tropylium-fluoroborat (5a) [5] mit Lithium-cyclononatetraenid (Abkürzung Li-CNT) bei tiefen Temperaturen zu einem Isomerenmisch der Acetoxycycloheptatrienyl-cyclononatetraene, in welchem das in Schema 2 wiedergegebene Isomere überwiegt. Mit wesentlich besserer Ausbeute gelingt auch der Umsatz von Brom-tropylium-bromid 5b [7] mit Li-CNT zum Isomerenmisch der Bromcycloheptatrienyl-cyclononatetraene mit überwiegendem Anteil an 6b.

Beide Nonaheptafulvalen-Vorstufen 6a und 6b sind gelbe, bei  $-40^\circ$  recht viskose Öle, die sich in flüssiger Luft unter Stickstoff monatelang aufbewahren lassen, jedoch stark säureempfindlich sind. Bei  $20^\circ$  tritt rasch\* Zyklisierung zu den Dihydroindenen 7a und 7b ein.

### Spektroskopische Charakterisierung der Cyclo-nonatetraene 6 und Dihydroindene 7

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Acetoxy-cycloheptatrienyl-cyclononatetraen (6a, Abb. 1 oben) enthält bei  $-30^\circ$  in  $\text{CDCl}_3$  – ausser einem sehr komplexen Vinylprotonenbereich – im Gebiet der Acetoxy-Methylgruppen ein intensives Singulett bei 2,18 ppm, ein schwächeres Signal bei 2,22 ppm sowie eine Schulter

\* Die Halbwertszeiten der Zyklisierung konnten wegen ungünstiger NMR-Absorptionslage nicht gemessen werden, sie dürften in Analogie zu Acetoxymethyl-cyclononatetraen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $10^\circ$  ca. 30 Minuten betragen.

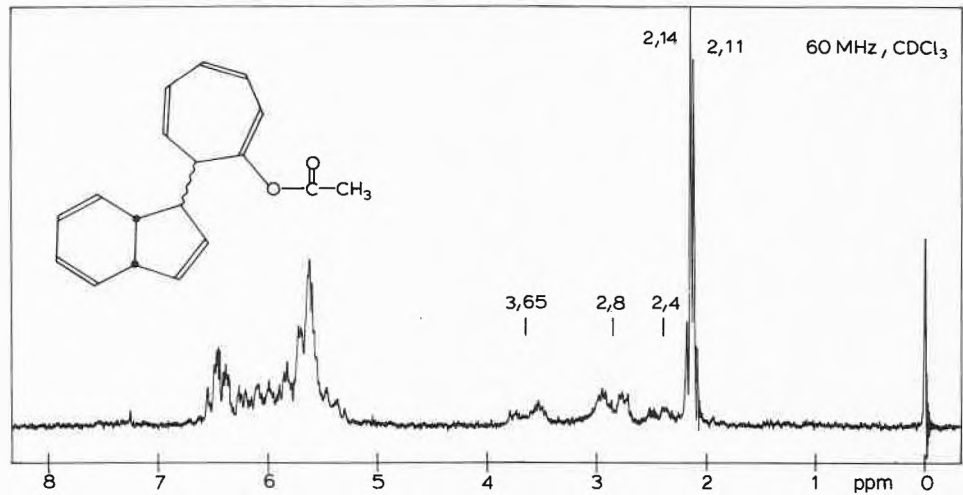
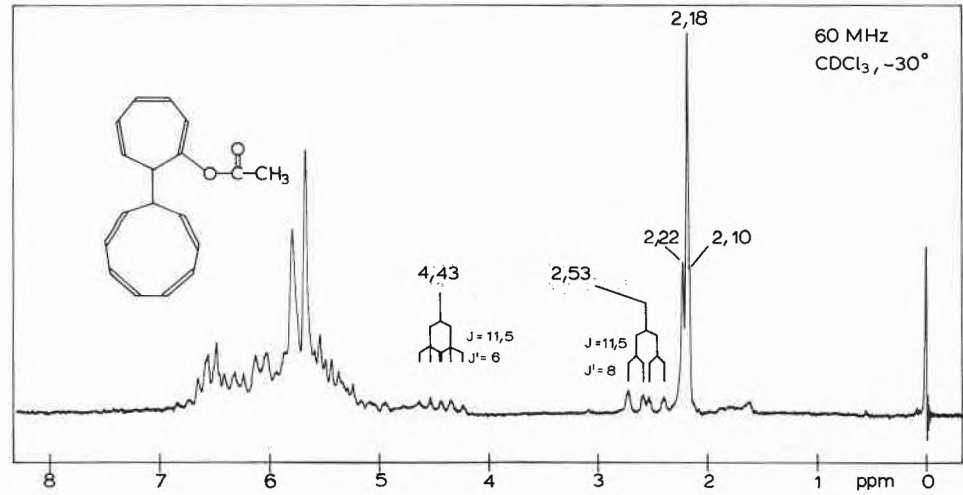


Abb. 1: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 6a und 7a.

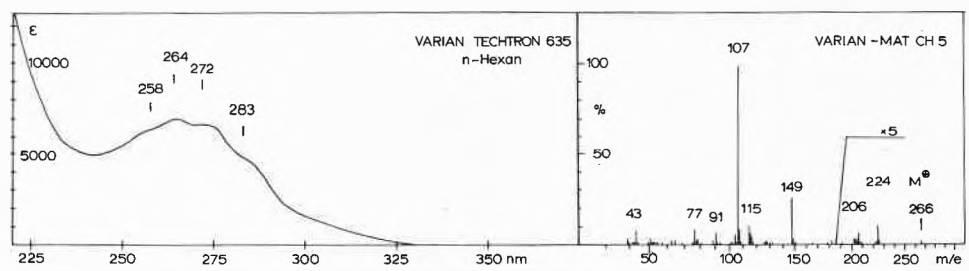
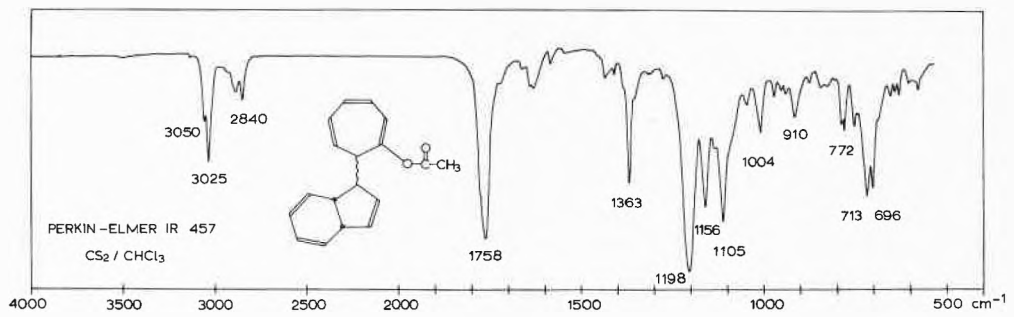


Abb. 2.  
IR-, UV- und Massenspektrum von Acetoxy-cycloheptatrienyl-cyclononatetraen (7b).

bei 2,10 ppm. Damit wird klar, dass ein Isomerenmisch vorliegt, in welchem eine Verbindung dominiert. Signallagen und Kopplungen zeigen, dass dem überwiegenden Isomeren die im Formelschema 2 gezeichnete Struktur **6a** zukommt: Das Methinproton des Neunrings liegt als Triplett von Dubletts bei überraschend tiefem Feld. Die Aufspaltung ist auf die Kopplung mit den beiden vicinalen Vinylprotonen H-C(1) und H-C(8) des Neunrings ( $J = 6$  Hz) sowie mit dem offensichtlich transoid stehenden Methinproton des Siebenrings ( $J = 11,5$  Hz) zurückzuführen. Die Lage des Signals stimmt mit der CH<sub>2</sub>-Gruppe von Acetoxymethyl-cyclononatetraen (4,4 ppm [10]) sehr gut überein. Das Methinproton des Siebenrings erscheint als Dublett von Dubletts bei 2,53 ppm und koppelt vicinal mit H-C(9) ( $J = 11,5$  Hz) sowie mit nur einem Vinylproton des Siebenrings ( $J = 8$  Hz). Dies bedeutet, dass das zweite vicinale Vinyl-C-Atom C(11) die Acetoxygruppe trägt. Ein sehr ähnliches <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird für Brom-cycloheptatrienyl-cyclononatetraen gemessen. Auch hier dominiert das in Schema 2 gezeichnete Isomere **6b**: Das Neuring-Methinproton liegt als Dublett von Triplets bei 4,62 ppm ( $J = 11,7$ ;  $J' = 5,8$  Hz), das Methinproton des Siebenrings als Dublett von Dubletts ( $J = 11,7$  Hz;  $J' = 8,1$  Hz) bei 2,72 ppm.

Die Massenspektren der substituierten Cycloheptatrienyl-cyclononatetraene **6** enthalten schwache Molekülionen bei  $m/e = 266$  (**6a**) bzw.  $m/e = 286/288$  (**6b**) und zeigen ein sehr vernünftiges Fragmentierungsmuster, doch dürfte unter den Aufnahmebedingungen bereits Valenzisomerisierung zu den Dihydroindenen **7a** bzw. **7b** eintreten.

Die Struktur der hochreaktiven Cyclononatetraene **6a** und **6b** wird durch die Spektren der stabilen Dihydroindene **7a** und **7b** endgültig gesichert.

Bei der Valenzisomerisierung **6a** → **7a** verschwindet im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 1) wie erwartet das Signal des Neuring-Methinprotons bei 4,43 ppm. Im Alkylbereich liegen – ausser den Methylsignalen der Acetoxygruppe – die komplexen Multiplette von 4 Protonen bei ca. 3,65 (1H), 2,8 (2H) und 2,4 ppm (1H). Bei der Superposition der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Acetoxymethyl-dihydroinden und Acetoxy-methyl-cycloheptatrien wird ein mit **7a** praktisch identisches NMR-Spektrum erhalten. (Bereich von 5–7 und 1,8–3,8 ppm.)

Das IR-Spektrum von **7a** (Abb. 2) weist sehr grosse Ähnlichkeiten mit demjenigen von Acetoxy-methyl-cycloheptatrien auf. Insbesondere zeigt die hohe Frequenz der Ester-Carbonylbande an, dass die Acetoxygruppe in Vinylstellung sitzt.

Das UV-Spektrum von **7a** (Abb. 2) enthält in Hexan eine intensive Bande mit Schwingungsfeinstruktur

( $\lambda_{\max} = 258, 264, 272$  und  $283$  nm), deren Lage mit ähnlichen Dihydroindenen übereinstimmt, und deren höhere Extinction ( $264$  nm:  $\epsilon = 7030$ ) sich durch Überlagerung der längstwelligen Banden von Acetoxymethyl-dihydroinden ( $264$  nm:  $\epsilon = 3520$ ) und von Acetoxy-methyl-cycloheptatrien ( $262$  nm:  $\epsilon = 3200$ ) sehr gut simulieren lässt.

Das bei Hochauflösung gemessene Molekülion des Massenspektrums von **7a** (Abb. 2) bestätigt die Summenformel C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Die Hauptfragmentierung besteht in einer Abspaltung von Dihydroindenyl-Radikal aus dem Molekülion der Masse 266. Das gebildete Acetoxy-tropyliumion der Masse 149 zerfällt unter Eliminierung von Keten zum Basispeak 107.

### Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegenden Resultate zeigen, dass sich Acetoxy-tropyliumfluoroborat (**5a**) sowie Brom-tropyliumbromid (**5b**) mit Lithium-cyclononatetraenid zu hochreaktiven Nonaheptafulvalen-Vorstufen des Typs **6** umsetzen lassen. Die ausgeprägte Tendenz dieser Verbindungen zur Valenzisomerisierung zu Dihydroindenen **7** reduziert allerdings die Chance für eine erfolgreiche Synthese von Nonaheptafulvalen beträchtlich. Mit Versuchen zur Kurzzeit-Thermolyse der substituierten Cycloheptatrienyl-cyclononatetraene **6** sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.517-0.76) für die Unterstützung der Arbeit.

### Literaturverzeichnis

- 1 M. Neuenschwander, R. Vögeli, H.-P. Fahrni, H. Lehmann und J.-P. Ruder: *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1073.
- 2 Vgl. z. B. K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K. H. Vöpel: *Angew. Chem.* 75 (1963) 35; K. Hafner: *ibid.* 75 (1963) 1041.
- 3 H. Prinzbach: *Pure Appl. Chemistry* 28 (1971) 281.
- 4 H. Prinzbach und W. Rosswog: *Angew. Chem.* 73 543 (1961); *Tetrahedron Letters* (1963) 1217.
- 5 W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1099.
- 6 P. J. Garratt und K. A. Knapp: *J. chem. Soc. Chem. Comm.* (1971) 1084.
- 7 B. Föhlisch, P. Bürgle und D. Krockenberger: *Chem. Ber.* 101 (1968) 2717.
- 8 H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche: *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955; R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenschwander: *ibid.* 54 (1971) 1037; M. Neuenschwander und R. Iseli: *ibid.* 60 (1977) 1061.
- 9 M. Neuenschwander und A. Frey: *Chimia* 28 (1974) 119, 29 (1975) 212.
- 10 M. Neuenschwander und A. Frey: *Chimia* 28 (1974) 117.

# Vortragsreferate

## Chemische Gesellschaft Fribourg

15. Februar 1977

H. Balli (Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St.-Johanns-Vorstadt 10/12, 4056 Basel)

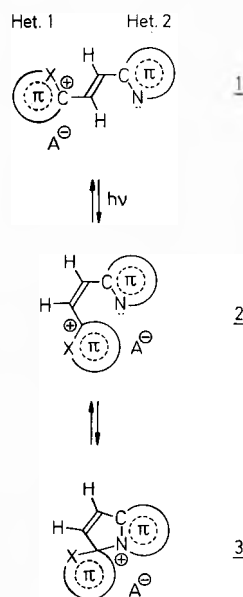
### Inverse Photochromie

Neue invers photochrome Systeme A, die dem Schema 1 folgen, wurden synthetisiert. Ihr photo- und thermochemisches Verhalten konnte mittels UV/VIS- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie sowie kinetischer Methoden studiert werden.

PHOTOCHROMIE	INVERSE PHOTOCHROMIE
$A(\lambda_1) \xrightleftharpoons[\Delta]{h\nu_1} B(\lambda_2)$	$A(\lambda_1) \xrightleftharpoons[\Delta]{h\nu_1} B(\lambda_2)$
$\lambda_1 \ll \lambda_2$	$\lambda_1 \gg \lambda_2$
$\Delta G_{B-A}^\circ > 0$	$\Delta G_{B-A}^\circ > 0$
Photocolorierung	Photobleichung
Thermobleichung	Thermocolorierung

Schema 1

Die Farbsalze **1** (vgl. Schema 2) erfahren fast ausnahmslos bei Belichtung eine trans/cis-Photoisomerisierung zu **2**, der unter bestimmten Voraussetzungen eine spontane Spiranisierung zu **3** folgt. Die Thermoreversibilität des Vorgangs **1** → **2** → **3** ist gegeben.

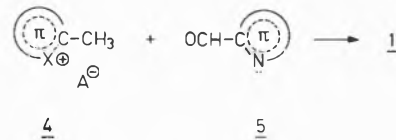


Schema 2

Het. 1  
1.3.3-Trimethyl-2-indolio,  
1-Methyl-2-benz(c, d)indolio,  
3-Methyl-2-benzthiazolio,  
1-Methyl-2-chinolinio,  
4-Phenyl-2-benzopyrylio u.a.

Het. 2  
4-Dimethylamino-2-pyridyl,  
4- und 2-Benzimidazolyl  
A<sup>⊖</sup>: ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>, BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>

Die Synthese der Farbsalze **1** gelingt durch Kondensation der reaktiven Methyl-heteryliumsalze **4** mit heterocyclischen Carbaldehyden **5** bei sorgfältig kontrollierten Bedingungen (Schema 3):



Schema 3

Abb.1 zeigt die Photobleichung und Thermocolorierung an 4-[5-Methoxy-1.3.3-trimethylindolioviny]-1.3-H-benzimidazoliumperchlorat **12**. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Photoproduktes und des zu **12** gehörigen authentischen Spirans sind identisch.

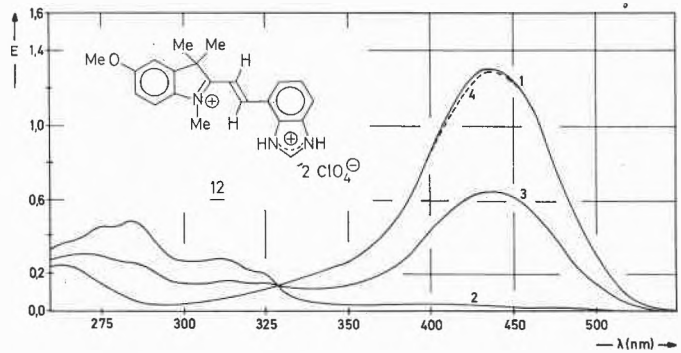
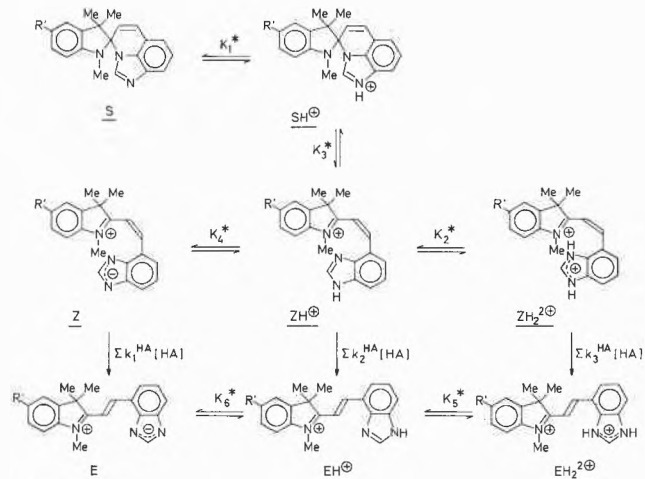


Abb.1: UV/VIS-Spektren der thermoreversiblen Photoisomerisierung der Verbindung **12**: 4,54 · 10<sup>-5</sup> molar in 64-proz. Methanol, pH\* 3,60, 25°

- 1) vor Belichtung
- 2) nach Belichtung (λ<sub>max</sub> = 464 nm, 3 min)
- 3) Zwischenwert der Thermocolorierung (2 Tage)
- 4) nach Stehenlassen der belichteten Lösung im Dunkeln (7 Tage)

Das eigenartige log k/pH-Profil der allgemein säurekatalysierten Dunkelreaktion (Thermocolorierung) lässt sich (bei Vernachlässigung der Teilreaktion Z → E im pH-Bereich 0–4) durch das Reaktionsschema 4 deuten.

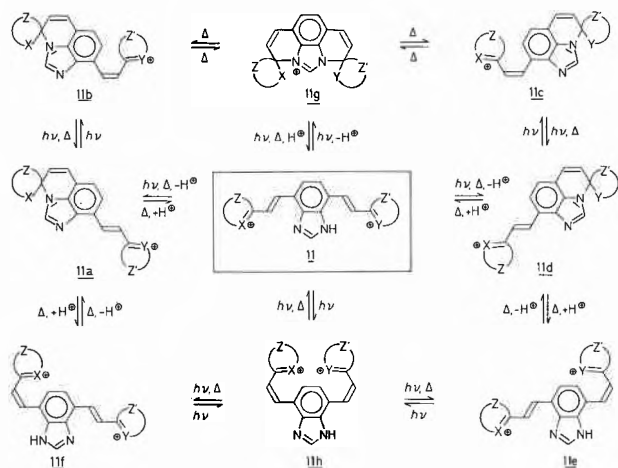


Schema 4

Zusätzlich zu den monofunktionellen Farbsalzen **1** wurden symmetrische und unsymmetrische bifunktionelle Systeme **11** hergestellt und photochemisch untersucht (Schema 5).

Aufgrund der potentiellen Reaktionsmöglichkeiten in Schema 5 konnten am Beispiel des Farbsalzes **20d** (vgl. Abb.2) die Photoprodukte **11a** ≡ **11d** und **11h** durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

Die invers photochromen Systeme **1** und **11** zeigen ein partielles "fading", das auf einer Retrokondensation (Hydrolyse) beruht.



Schema 5

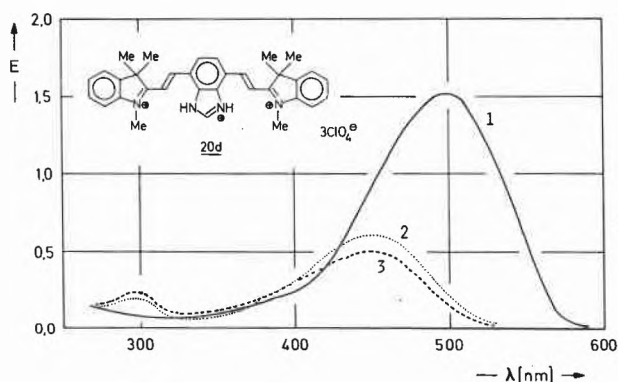


Abb. 2: UV/VIS-Spektren der Photoisomerisierungsversuche an 20d;  $2,22 \cdot 10^{-5}$  molar in 64-proz. Methanol, pH 2,82

- 1) vor Bestrahlung
  - 2) nach 11 min Bestrahlung bei 514 nm
  - 3) nach 4 min Bestrahlung bei 464 nm
- Autoreferat

**Photographisches Kolloquium der ETH Zürich**

17. Februar 1977

E. Mohn (Tegimenta AG, 6343 Rotkreuz)

**Ein ladungsfreies elektrophotographisches Verfahren zur Wiedergabe von Farbbildern ab Diapositiven**

Schon bald nach der Erfindung der Elektrophotographie durch L. Carlson im Jahre 1938 begannen die Versuche, mit diesem Verfahren auch farbige Vorlagen originalgetreu zu reproduzieren [1]. Obschon dabei auch Einschnittprozesse vorgeschlagen wurden [2], welche die gesamte Bildinformation inklusive Farben in einem einzigen Belichtungsschritt wiederzugeben vermögen, beruhen die bis heute kommerziell angebotenen Farbkopiergeräte ausschliesslich auf einer seriellen, dreimaligen Anwendung der bekannten Xerographie- bzw. Elektrofax-Technik im Farbauszugsverfahren.

Auch der im Vortrag beschriebene Prozess bedingt grundsätzlich die Überlagerung von drei Farbauszügen; er bringt aber insofern eine wesentliche Vereinfachung, als die drei Farbauszüge nacheinander direkt auf dem endgültigen Bildträger, der ein normales Blatt Papier sein kann, erzeugt werden, ohne dass zwischen irgendwelche Transferschritte notwendig sind. Das Verfahren gehört in die Reihe der von Hoffmann klassifizierten und beschriebenen «Sandwichsysteme» [3], bei denen die lichtempfindliche Photoleiterschicht elektrisch in Serie zu einer sogenannten bildformenden Schicht geschaltet ist. Es ist insofern ladungsfrei, als im Gegensatz zur konventionellen Xerographie nicht zuerst

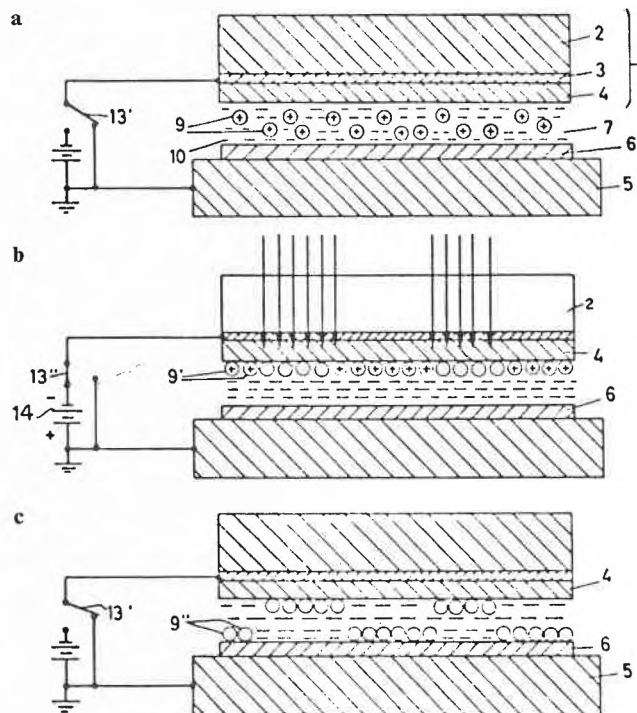


Abb. 1: Abbildungszelle mit: 2 transparente Glasplatte, 3 transparente, leitfähige Schicht, 4 Photoleiterschicht, 5 Metallelektrode, 6 Papier, 9 positiv geladene Farbstoffteilchen, 10 Dispersionsmedium.

1a: Ausgangszustand, 1b: Belichtungsphase mit Spannung, 1c: Kurzschluss der Elektroden, Bildausscheidung.

die Photoleiterschicht durch eine Koronaaufladung sensibilisiert werden muss. Als bildformende Schicht dient ein flüssiger Dispersionsentwickler, dessen geladene Farbstoffteilchen durch Elektrophorese bildmässig auf der Papieroberfläche abgeschieden werden. Abb.1 zeigt schematisch den Aufbau unserer Abbildungszelle mit den für die Bildentstehung entscheidenden Prozessphasen. Auf eine detaillierte Erklärung kann hier aus Platzgründen nicht eingegangen werden; es sei dafür auf Ref. [4] verwiesen. Immerhin soll betont werden, dass die Bildausscheidung auf dem Papier erst dann erfolgt, wenn die beiden Elektroden (3) und (5) wieder kurzgeschlossen werden, also nach erfolgter Belichtung. Die vorher an den unbelichteten oder nur schwach belichteten Stellen befindlichen Farbpartikel behalten ihre elektrophoretische Beweglichkeit bei und werden im Moment des Kurzschlusses von der während Phase 2 (Abb.1b) auf der Papieroberfläche ausgeschiedenen und dort adsorbierten Gegenionen elektrostatisch angezogen. An den stark belichteten Stellen hingegen überwinden die Farbpartikel infolge des starken elektrischen Feldes die gegenseitige Coulombsche Abstossung und bleiben durch van der Waals Kräfte an der Photoleiteroberfläche fest gebunden. Bei Wahl der Polaritäten gemäss Abb.1 handelt es sich also um ein positiv-positiv Verfahren; durch Umkehr der Polarität z. B. bei Elektrode (3) lässt sich jedoch der Prozess auch negativ-positiv steuern.

Zur Sensitometrie des Verfahrens lässt sich grundsätzlich sagen, dass die charakteristische Kurve einerseits durch die Strom-Spannungs- bzw. Strom-Lichtintensitäts-Kennlinien der Photoleiterschicht ( $i[V]$  bzw.  $i[L]$ ) andererseits durch die elektrophoretischen Eigenschaften des Farmentwicklers bestimmt wird. Da die Belichtung und die Bilderzeugung praktisch gleichzeitig erfolgen, lassen sich diese beiden Einflussgrössen experimentell nur schlecht trennen. Ebenfalls ist es im Gegensatz zur konventionellen Xerographie nicht einfach, ein latentes Bild zu definieren und zu untersuchen; als solches könnte allenfalls das Leitfähigkeitsmuster im Photoleiter oder das Ladungsmuster der Farbstoff-

teilchen während der Belichtungsphase betrachtet werden. Trotzdem ist es instruktiv, wenigstens die Photoleitereigenschaften zuerst getrennt zu untersuchen, bevor die H & D-Kurven der einzelnen Farbauszüge näher beschrieben werden.

Bei der Photoleiterschicht handelt es sich um Polyvinylcarbazol, panchromatisch sensibilisiert durch Zugabe von 10 Mol-% Tetranitrofluoronon und versehen mit einem Anteil eines speziellen Weichmachers, der dem spröden Polymer gleichzeitig die notwendigen schichtbildenden Eigenschaften und die Widerstandsfähigkeit gegen die ständige Berührung mit der Dispersionsflüssigkeit verleiht, ohne die Photoleitfähigkeit wesentlich zu unterdrücken. Sowohl die  $i(V)$ - wie auch die  $i(L)$ -Kurven verlaufen in den praktisch interessierenden Bereichen nach einem Potenzgesetz, wobei die Exponenten bei  $i(V)$  wesentlich grösser als 1, bei  $i(L)$  kleiner als 1 sind. Die genauen Werte der Exponenten hängen unter anderem von der Wellenlänge des anregenden Lichtes ab, indem von rein volumenerzeugten Strömen bei rotem Licht bei abnehmender Wellenlänge immer mehr zu oberflächenerzeugten Strömen übergegangen wird, deren Anregungsmechanismen grundsätzlich verschieden sind.

Der durch die Abbildungszelle fließende, bildmässig verteilte Photostrom ist massgebend für die Reaktion des Flüssigentwicklers auf verschiedene Spannungen und Belichtungsintensitäten. Die in Abb. 2 dargestellten charakteristischen Kurven für den Rotfilterauszug (Cyanentwickler) sind typisch für alle drei Farbentwickler. Abb. 2a zeigt die optische Dichte der Kopie als Funktion der Originaldichte, bei 6 sec Belichtungszeit und einer bestimmten Lichtintensität, für verschiedene Werte der angelegten Spannung. Analog dazu sind in Abb. 2b die Kurven für verschiedene Belichtungsintensitäten (Neutralgraufilter zwischen

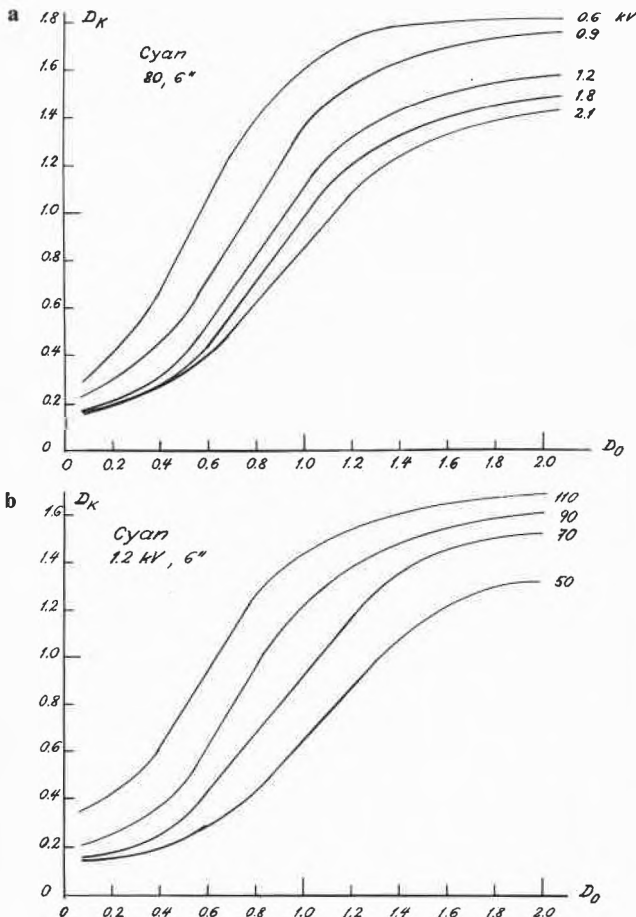


Abb. 2: Charakteristische Kurven (Dichte der Kopie als Funktion der Dichte des Originals) für den Rotfilterauszug mit a) der angelegten Spannung, b) der Lichtintensität als Parameter.

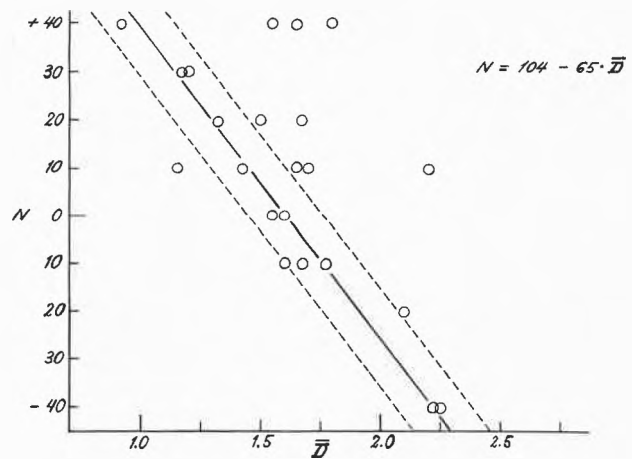


Abb. 3: Benötigte Lichtintensität als Abweichung von einem konstanten Grundwert für die optimale Wiedergabe von 24 ausgewählten Vorlagen, als Funktion der mittleren optischen Dichte der Vorlage. N ist angegeben in optischen Dichteeinheiten  $\times 100$ .

0,5 und 1,1 OD) als Parameter dargestellt. Der dynamische Bereich ist relativ eng, wenn nicht eine starke Erhöhung des Schleiers bzw. eine Reduktion der maximalen Farbdichte in Kauf genommen werden soll; zudem sind die durch Variation der Lichtintensität oder der Spannung erreichbaren Verschiebungen praktisch identisch. Trotzdem gelingt es, allein durch Anpassung der Intensität individuell für die drei Farbauszüge eine befriedigende Wiedergabe der meisten Diapositive zu erzielen; Schwierigkeiten entstehen vor allem bei sehr kontrastreichen Vorlagen, wenn sowohl Lichter wie Schatten noch bildwichtige Details enthalten. Abb. 3 illustriert, wie in der Praxis die Steuerung des Prozesses geschehen kann: es wurden 24 verschiedene Vorlagen empirisch in bezug auf die Kopiequalität optimiert. Die so gefundenen optimalen Belichtungsintensitäten (als Abweichung von einem festen Grundwert, der für die drei Farbauszüge verschieden ist) werden gegen die mittlere optische Dichte der Vorlagen (gemittelt über die ganze Fläche und den gesamten Spektralbereich) aufgetragen. Wie Abb. 3 zeigt, liegt die Mehrzahl der Vorlagen innerhalb von  $\pm 0,5$  OD Bandbreite um die Korrelationsgerade, die somit zur Steuerung des Kopierprozesses für beliebige Vorlagen mit gemessenem  $\bar{D}$  benützt werden kann.

Die Prozesssteuerung wird auch dadurch erleichtert, dass die Farbdichten in den drei Grundspektralbereichen beim Übereinanderdruck der Farbauszüge sich weitgehend additiv verhalten. Normalerweise wird die Reihenfolge gelb-purpur-cyan gewählt; nur für den Cyananteil ist gegenüber dem Einzelfarbauszug ein leichtes Dichtedefizit zu messen.

Das Auflösungsvermögen des Verfahrens ist stark von der Distanz zwischen Photoleiter- und Papieroberfläche abhängig. Bei einem Wert von 0,1 mm, der mechanisch noch gut erreichbar ist, lässt sich eine Auflösung von etwa 6-7 lp/mm erzielen. Voraussetzung dazu ist allerdings noch eine genügende Feinheit der Farbstoffteilchen (mittlerer Radius kleiner als  $1 \mu\text{m}$ ) und kein Deckungsfehler beim Überdruck der einzelnen Farbauszüge. Die letztere Forderung ist dadurch leicht erreichbar, dass während des gesamten Prozessablaufes die relative Position des Empfängerpapiertes zur Vorlage nicht verändert wird. Die Empfindlichkeit beträgt rund  $1 \text{ mJ/cm}^2$  für eine optische Dichte von 0,1. Die notwendige Lichtintensität wird also von einer gewöhnlichen 250 W Jod-Quartz-Projektionslampe ohne weiteres geliefert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Verfahren prinzipiell einfach und billig ist (ab Format A6 ergeben sich gegenüber Ag Hal-Photokopien signifikante Preisvorteile). Die erreichte Qualität ist mit massenkopierten AgHal-Bildern von Diapositiv-Vorlagen vergleichbar. Zur weiteren Steigerung der Farbqualität müsste aber eine Möglichkeit zur Anwendung der Maskierungstechnik gefunden werden. Ebenfalls dürfte auch die zuverlässige

und reproduzierbare Automatisierung der peripheren Verfahrensschritte noch einige, allerdings nicht unüberwindliche, Schwierigkeiten bieten. Autoreferat

**Referenzen**

- 1 H. Köllner: Bild und Ton 2 (1962) 34.
- 2 V. Tulagin: J. Opt. Soc. Amer. 59 (1969) 328.
- 3 K. Hoffmann: Proc. 4. Int. Congr. Reprography, Ed. G. Haase (1975) 163.
- 4 E. Mohn und H. Hermann: US Pat. 3901696.

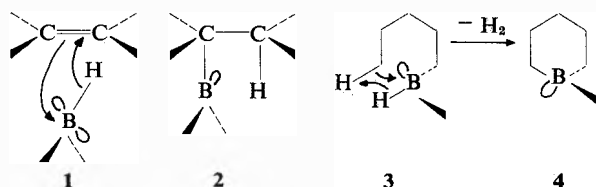
**Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne**

4. Mai 1977

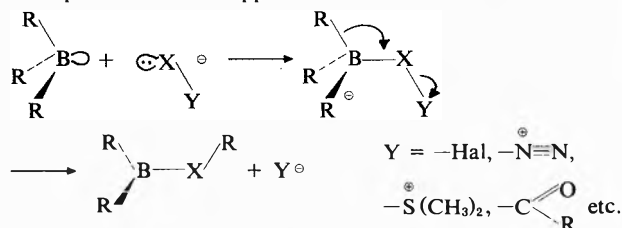
Dr. P. Wieland, Ciba-Geigy AG, Basel

**Organoboranes in Synthetic Organic Chemistry**

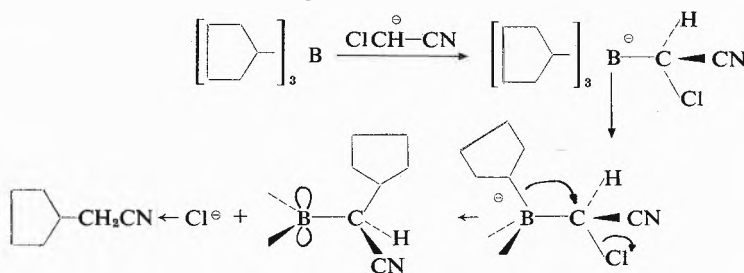
Die mannigfaltigen in der Literatur beschriebenen Reaktionen bororganischer Verbindungen sollen unter gemeinsamen mechanistischen Aspekten betrachtet werden. Das Charakteristische an diesen Verbindungen ist das leere  $\omega$ -Orbital am Boratom. Durch den Einbezug dieses leeren  $\omega$ -Orbitals können beispielsweise thermisch verbotene Prozesse unter Umgehung einer symmetriebedingten Energiebarriere ablaufen. Als Beispiele seien die Hydroborierung (1  $\rightarrow$  2) und die Wasserstoffabspaltung (3  $\rightarrow$  4) erwähnt.



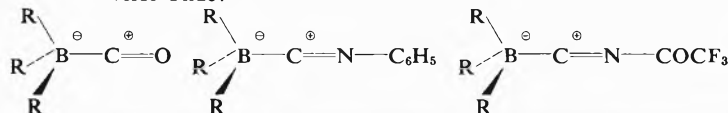
Zudem sind bororganische Verbindungen infolge des leeren  $\omega$ -Orbitals Lewis-Säuren. Die daraus zugänglichen, tetrakoordinierten Borverbindungen gehen [1,2]-Transferreaktionen ein, die spontan ablaufen falls Y eine gute Abgangsgruppe oder eine leicht polarisierbare Gruppe bedeutet.



Als Beispiel sei die Umsetzung von Tricyclopentylboran mit dem von Acetonitril abgeleiteten Anion genannt.

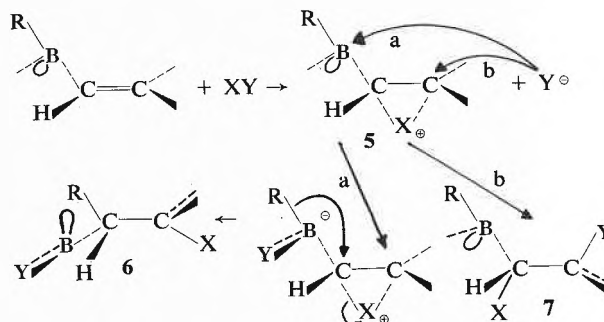


Bei der Umsetzung von Trialkylboranen mit Kohlenmonoxid, Isonitrilen oder Natriumcyanid in Gegenwart von Trifluoressigsäure entstehen in einer ersten Reaktion sogenannte inverse Ylide:



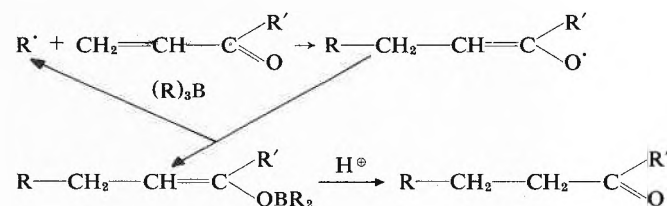
In einer Folge von [1,2]-Transferreaktionen resultieren daraus je nach den Reaktionsbedingungen Ketone (RCOR) oder tertiäre Alkohole (R<sub>3</sub>COH).

Enthält einer der am Bor befindlichen Liganden eine Mehrfachbindung in  $\alpha$ ,  $\beta$ -Stellung so bildet sich mit dem Elektrophil X<sup>+</sup> ein Zwischenprodukt 5, das je nach den übrigen Substituenten mit dem Gegenion Y<sup>-</sup> entweder zu 6 oder zu 7 weiterreagiert.



Als Endprodukt erhält man in beiden Fällen Olefine, die das Produkt einer cis- oder trans-Eliminierung des borhaltigen Restes und der  $\beta$ -ständigen Abgangsgruppe aus 6 respektive 7 sind. Die orbitalsymmetriebedingte Energiebarriere, die man aufgrund der Symmetriebetrachtungen für die cis-Eliminierung findet, wird durch den Einbezug eines besetzten  $\omega$ -Orbitals des Heteroatoms oder des leeren  $\omega$ -Orbitals des Boratoms umgangen. Während somit für die cis-Eliminierung der Koordinationsgrad des Boratoms keine Rolle spielt, sind trans-Eliminierungen nur bei Verbindungen mit tetrakoordiniertem Bor zu erwarten.

Bei der Addition von Organoborane an  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen, Nitrile und Epoxide handelt es sich mit wenigen Ausnahmen um Radikalreaktionen, da sie durch Sauerstoff, Peroxide oder Licht katalysiert, durch Radikalfänger aber unterdrückt werden.



Im Gegensatz zu den bororganischen zeigen die aluminiumorganischen Verbindungen nur geringe Neigung zu [1,2]-Transferreaktionen. Zumindest qualitativ kann dieses unterschiedliche Verhalten teilweise durch das grössere Atomvolumen von Aluminium erklärt werden. Dadurch wird der Übergangszustand ungünstiger. Ausserdem ist die Aluminium-Kohlenstoffbindung stärker polarisiert und länger, wodurch der intermolekulare Angriff eines Elektrophils begünstigt wird. Autoreferat

**Chemische Gesellschaft Fribourg**

23. Juni 1977

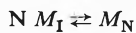
Hans-G. Elias, Midland Macromolecular Institute, Midland, Michigan 48640, USA

**Assoziation von Makromolekülen und Tensiden**

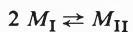
Während die Assoziation von Tensiden zu Mizellen schon lange bekannt ist und in neuerer Zeit vor allem wegen der sogenannten mizellaren Katalyse als möglichem Modell für Enzymreaktionen intensiv untersucht wird, ist über die Zusammenlagerung von makromolekularen Verbindungen zu Assoziaten weit weniger bekannt. Das Studium derartiger Assoziate sollte nicht nur über die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte informieren, es sollte

auch wertvolle Aufschlüsse über die Einflüsse derartiger Ordnungsstrukturen auf die Eigenschaften amorpher Polymerer geben, da Assoziatstrukturen beim Verarbeiten von Polymerlösungen eingefroren werden können. Die Komplexität der Erscheinungen lässt dabei eine Beschränkung auf Assoziationsgleichgewichte ratsam erscheinen.

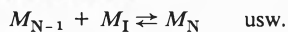
Assoziationsgleichgewichte folgen bei Makromolekülen und Tensiden den gleichen formalen mathematischen Gesetzmässigkeiten [1]. Als Grenzfälle können die geschlossene Assoziation (als «Alles-oder-Nichts»-Prozess)



und die offene Assoziation



.....



definiert werden. Bei der geschlossenen Assoziation liegen also stets nur zwei Teilchensorten (Unimer und Multimer), bei der offenen Assoziation dagegen unendlich viele vor. Die Auswertung wird erleichtert, wenn bei der offenen Assoziation eine Unabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Assoziation von der Molekülgrösse angenommen wird. Zwischen offenen und geschlossenen Assoziationen sind viele Kombinationen möglich, wie sie besonders in der Proteinchemie angetroffen werden.

Sowohl die offene als auch die geschlossene Assoziation können molekül- oder segmentbezogen sein. Molekülbezogene Assoziationen liegen vor, wenn die Zahl der assoziationsfähigen Stellen unabhängig von der Molekülgrösse ist (Beispiel: assoziationsfähige Endgruppen linearer Makromoleküle). Bei segmentbezogenen Assoziationen ist dagegen die Zahl der assoziationsfähigen Stellen direkt proportional der Molekülgrösse (Beispiel: Stereosequenzen in Stereokomplexen).

Offene und geschlossene Assoziationen unterscheiden sich charakteristisch in ihrer Abhängigkeit der reziproken scheinbaren Molmassen von der Konzentration (in Masse/Volumen): monotoner Abfall bei offenen, S-förmiger Verlauf bei geschlossenen Assoziationen. Der exakte Kurvenverlauf wird durch die statistische Wichtung der verwendeten Methoden beeinflusst; beim Vergleich der Ergebnisse von Zahlen- und Gewichtsmittelmethoden können daher aus den unterschiedlichen scheinbaren Assoziationszahlen a priori keine Rückschlüsse auf die Polydispersität der entstandenen Assoziante gezogen werden.

Die quantitative Auswertung wird auch dadurch erschwert, dass die meisten Makromoleküle und viele Tenside nicht molekular-einheitliche Verbindungen sind, sondern als Unimere polymolekular vorliegen. Rechnungen über den Einfluss der Polymolekularität der Unimeren auf die Polydispersität der Assoziante zeigten, dass sowohl bei molekülbezogenen als auch bei segmentbezogenen Assoziationen stets eine Schärfung der Verteilungsfunktionen eintritt [2]. Daraus ergeben sich z. B. Konsequenzen für die Auswertung von Messungen der scheinbaren Molmassen. Bei offenen, molekülbezogenen Assoziationen muss z. B. das scheinbare Zahlenmittel der Molmasse ( $M_n$ )<sub>app,θ</sub> gegen den Quotienten von Konzentration *c* und scheinbarem Zahlenmittel aufgetragen werden, um durch Extrapolation das wahre Zahlenmittel der Molmasse zu erhalten

$$(M_n)_{app,\theta} = (M_I)_n + {}^n K_0 (M_I)_n (c / (M_n)_{app,\theta})$$

während man bei nicht-assoziierenden Gelösten dagegen das reziproke scheinbare Zahlenmittel direkt gegen die Konzentration aufzutragen hat. Bei Anwendung von Gewichtsmittelmethoden auf offene molekülbezogene Assoziationen muss man dagegen nicht nur die scheinbaren Gewichtsmittel, sondern auch die scheinbaren Zahlenmittel der Molmassen kennen

$$(M_w)_{app,\theta} = (M_I)_w + 2 {}^n K_0 (M_I)_n (c / (M_w)_{app,\theta})$$

Die Verhältnisse werden bei Anwesenheit zweiter und höherer Virialkoeffizienten, d. h. in Abwesenheit von Theta-Zuständen,

noch komplizierter. Eine Übereinstimmung der experimentell gefundenen Zahlenwerte von Gleichgewichtskonstanten über Zahlen- und Gewichtsmittelmethoden zeigt die Gültigkeit des betreffenden Modelles an, wie z. B. für Octylglucosid [3] und eine Reihe von Nonylphenolpolyethylenglycolethern [4] demonstriert wird. Für derartige Tenside ergab sich auch eine lineare Beziehung zwischen Assoziationszahl *N* und Gleichgewichtskonstante der Assoziation  ${}^n K_0$ .

Die Assoziation von Makromolekülen kann wie die von niedermolekularen Substanzen durch Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe Bindungen usw. bewirkt werden. Zusätzlich können aber auch typisch «makromolekulare» Erscheinungen auftreten, z. B. Stereokomplexbildung oder solvatophobe Effekte. Das «apolare» syndiotaktische Polypropylen geht z. B. beim Lösen in dem apolaren Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff unter Aufgabe der Helixkonformation in ein statistisches Knäuel über, während es in dem ebenfalls «apolaren» Lösungsmittel Benzol die Helixstruktur weitgehend beibehält. Es assoziiert auch in Benzol, nicht aber in CCl<sub>4</sub> [5]. Stereoreguläre Polypropylene assoziieren in dem geordneten Lösungsmittel Benzol auch viel stärker als in ungeordneten Lösungsmitteln [6].

Eine Assoziation von Endgruppen kann zu einer offenen Assoziation führen wie bei den  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypoly(ethylenglycolen) [7], muss es aber nicht. Bei Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamaten) erfolgt die Assoziation nach spektroskopischen Messungen an Oligomeren [8] und nach Messungen der Gibbs-Energie der Assoziation pro Grundbaustein als Funktion des reziproken Zahlenmittels der Molmassen der Unimeren über die Endgruppen. Die Assoziation folgt jedoch dem mathematischen Typus der geschlossenen Assoziation. Da nach Messungen der optischen Rotationsdispersion die Makrokonformation der  $\alpha$ -Helix erhalten bleibt, ist als Struktur die Ringbildung der helicalen Moleküle anzunehmen. Diese Ringbildung wird mit abnehmender Zahl der Moleküle pro Assoziat wegen der erschwerten Wasserstoffbrückenbildung über die Endgruppen immer schwieriger, bis sie schliesslich bei Assoziationszahlen von 5–6 zusammenbricht [9]. Viskositätsmessungen liefern nur bei Kenntnis der Assoziatstrukturen Aussagen über die Assoziatbildung, können dann jedoch bei sachgemässer Auswertung Informationen über die Dimensionen der Assoziante geben [10]. Da alle Aussagen über Form und Dimensionen von Mizellen sich bislang auf indirekte Methoden gründen, wurde versucht, die Struktur der Mizellen durch Polymerisation polymerisierbarer Tenside zu fixieren und elektronenmikroskopisch sichtbar zu machen [11,12]. Protonenresonanzspektroskopische Untersuchungen erlauben dabei Aussagen über den Aufbau der Mizellen [12]. Autoreferat

#### Literatur

- 1 H.-G. Elias: in K. Solc, Hrsg., Order in Polymer Solutions (= Midland Macromolecular Monographs, Bd. 2), Gordon and Breach, New York 1976.
- 2 K. Solc und H.-G. Elias: J. Polymer Sci., Phys. Ed., 11 (1973) 137.
- 3 H.-R. Lässer und H.-G. Elias: Kolloid-Z.Z. Polymere 250 (1972) 58.
- 4 H.-R. Lässer und H.-G. Elias: Kolloid-Z.Z. Polymere 250 (1972) 46.
- 5 B. H. Stofor und H.-G. Elias: Makromol. Chem. 157 (1972) 245.
- 6 H.-G. Elias und H. Dietschy: Makromol. Chem. 105 (1967) 102.
- 7 H.-G. Elias und H. Lys: Makromol. Chem. 96 (1966) 64.
- 8 P. C. Rohrer: Diss. Nr. 4743, ETH Zürich, 1971.
- 9 H.-G. Elias und J. Gerber: Makromol. Chem. 112 (1968) 122.
- 10 J. G. Watterson, H.-R. Lässer und H.-G. Elias: Kolloid-Z.Z. Polymere 250 (1972) 64.
- 11 U. Kammer und H.-G. Elias: Kolloid-Z.Z. Polymere 250 (1972) 344.
- 12 D. C. Chung, R. J. Kostelnik und H.-G. Elias: Makromol. Chem. 178 (1977) 691.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

*Theo-Walter Kuijpers*, dipl. Chem. ETH, Casa Plattella, 7099 Trin  
Dr. *Hans Schmid*, c/o Batelle Centre de Recherches de Genève,  
1227 Genève

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

## Chronik

### Geburtstage

Professor Dr. *Kurt Huber*, emeritierter Ordinarius für Physikalische Chemie der Universität Bern, feierte am 9. August 1977 seinen siebzigsten Geburtstag. Seine Freunde, Schüler und Kollegen gratulieren ihm zu diesem Anlass auf das herzlichste und wünschen ihm noch viele Jahre des Schaffens und der Musse. Sie hoffen, seine Hilfe und seinen Rat in alter Verbundenheit noch lange entgegennehmen zu können. Eine ausführliche Würdigung des Jubilars und seiner wissenschaftlichen Tätigkeit haben wir in CHIMIA 21 (1967) 433, anlässlich seines 60. Geburtstages gebracht. E. S.

### Ernennungen – Beförderungen

*Universität Bern.* Auf den 1. Oktober 1977 werden die beiden Oberassistent-Lektoren Dr. *Arminio Boschetti* und Dr. *Waldemar Eichenberger*, Institut für Biochemie, zu vollamtlichen Privatdozenten für Biochemie befördert. Der Regierungsrat hat im Rahmen der Neustrukturierung des medizinisch-chemischen Institutes auf den 1. Oktober 1977 folgende Beförderungen und Wahlen vorgenommen: Professor Dr. *Jean-Pierre von Wartburg*, zurzeit Extraordinarius für Biochemie, wird zum Ordinarius befördert. Dr. *Angelo Azzi*, Professor für allgemeine Pathologie an der Universität von Padua, wird an das vollamtliche Extraordinariat für Biochemie gewählt. Er übernimmt damit die Nachfolge des als Direktor an das Pharmakologische Institut gewählten Professor Dr. *Marcel Bickel*.

*Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne.* Dr. *Urs von Stockar* wurde vom Bundesrat zum ausserordentlichen Professor für Chemieingenieurwesen an die ETH Lausanne gewählt.

*Universität Zürich.* PD Dr. *Hans Rudolf Bosshard* wird auf Beginn des Wintersemesters 1977/78 die *venia legendi* für das Gebiet der Biochemie erhalten. PD Dr. *Erich Dubler* wurde auf anfangs Sommersemester 1977 die *venia legendi* für anorganische Chemie erteilt.

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.* Dr. *Kaspar Winterhalder*, zur Zeit Privatdozent am Friedrich-Miescher-Institut in Basel, wurde als ausserordentlicher Professor für Biochemie an die ETH Zürich gewählt. Dr. *Alfred Buck*, dipl. Masch.-Ing., ist vom ausserordentlichen zum ordentlichen Professor für kalorische Apparate, Kälte- und Verfahrenstechnik befördert worden.

### Gestorben

Am 16. Juli 1977 starb im 81. Lebensjahr Professor Dr. *Heinrich Hopff*, von 1952 bis 1967 Ordinarius für organisch-chemische Technologie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Wir verweisen auf das ihm anlässlich seines 70. Geburts-

tages gewidmete CHIMIA-Heft vom Februar 1967 sowie auf den Bericht über das Kolloquium zu Ehren seines 80. Geburtstages mit den das Lebenswerk des nun Verstorbenen würdigenden Adressen von Dr. H. R. Schweizer, Ciba-Geigy AG, und von Professor H. Zollinger, Rektor der ETHZ in CHIMIA 30 (1976), 498–500.

Professor Hopff, der in Küsnacht am Zürichsee lebte, war auch verdienstvolles Mitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, war er doch Initiator und Mitorganisator der Makromolekularen Symposien. Wir gedenken seiner in Verehrung und Dankbarkeit: Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und Redaktion und Verlag der CHIMIA.

### Preis Biochemische Analytik 1978

*Boehringer Mannheim GmbH* hat den mit DM 10000.- dotierten Preis gestiftet; er wird für hervorragende methodische Arbeiten auf dem Gebiet der biochemischen Analytik alle zwei Jahre anlässlich der Tagung Biochemische Analytik in München vergeben. Für die Verleihung während der Tagung 1978 (18.–21.4.) können jeweils eine Arbeit oder mehrere Arbeiten über ein Thema, die in der Zeit zwischen dem 1. Oktober 1975 und dem 30. September 1977 publiziert oder zur Publikation angenommen sein müssen, bis spätestens 15. November 1977 in dreifacher Ausfertigung (bei mehreren Autoren bitte Bewerber angeben) eingereicht werden an: Prof. Dr. Dr. *I. Trautschold*, Sekretär für den Preis Biochemische Analytik 1978, Medizinische Hochschule Hannover, D-3000 Hannover 61, Karl-Wiechert-Allee 9.

## Buchbesprechungen

### Topics in Phosphorus Chemistry

Vol. 8 and Vol. 9. Edited by *E. J. Griffith* and *M. Grayson*. Vol. 8: VIII + 664 pages, Vol. 9: V + 516 pages. John Wiley + Sons Ltd., Chichester 1977. Prices Bound: Vol. 8: £ 30.70, Vol. 9: £ 32.65.

Le volume 8 contient huit contributions. *R. J. W. Cremllyn* et *D. H. Wakeford* résumant nos connaissances acquises jusque vers 1973 (d'après les références citées) dans le domaine des hydrazides et azides dérivés d'acides et thiono-acides du phosphore pentavalent, ce qui constitue une suite aux données rassemblées par *F. Lück* dans le vol. 4 de cette série, entre autres sur ce type de composés. *I. Granth* discute les spectres de masse de composés organophosphorés d'après les travaux publiés jusqu'en 1971, avec une bibliographie complémentaire portant sur les années 1972 et 1973. Les paramètres du proton du groupe fonctionnel P–H en RMN. sont rassemblés dans 6 tableaux avec de brefs commentaires par *J. F. Brazier*, *D. Houalla*, *M. Loenig* et *R. Wolf*, le dépouillement de la littérature étant fait d'après Chemical Abstracts jusqu'à fin juin 1973. L'article sur les sulfures de phosphore de *Harold Hofmann* et *Margot Becke-Goehring* résume les résultats des travaux publiés jusqu'en 1973. *M. W. G. DeBolster* et *W. L. Groeneveld* ont rassemblés des données sur tous les complexes comportant comme ligand(s) des composés neutres du type  $\equiv\text{P}=\text{O}$  coordonnés par l'oxygène à un atome central, décrits jusqu'en mai 1975; ce matériel est présenté dans 9 tableaux et un commentaire. Un chapitre sur les méthodes d'analyse chimique de 35 composés de roches phosphatées est dû à *R. S. Young* qui s'est basé sur sa propre expérience ainsi que sur les travaux publiés jusqu'en 1972. On doit à *Derek Redmore* un chapitre consacré à la chimie du groupe

funktionnel P—C—N, basé sur les travaux parus jusqu'à fin 1973. *T. Mukaiyama* et *H. Takei* finalement étudient les réactions de disulfures organiques avec les composés du phosphore trivalent, réactions qui présentent de l'intérêt aussi au point de vue biochimique.

Dans le volume 9 on trouve trois contributions. *O. Stelzer* consacre une étude très complète aux complexes de ligands phosphorés avec les métaux de transition, basée sur les travaux publiés de 1970 à 1973, avec un addendum bibliographique des mémoires résumés dans *Chemical Abstracts* de 1974 (vol. 80 et 81). Le mémoire de *A. E. R. Westman* est consacré au rôle des phosphates minéraux en céramique, ce dernier terme étant pris dans un sens très large. Ce travail porte sur les publications (brevets compris) des années 1918–1973. Se basant sur les travaux publiés jusque vers le milieu de 1974, *P. Schipper*, *E. H. J. M. Jansen* et *H. M. Buck* étudient la résonance paramagnétique électronique de radicaux dérivant de composés du phosphore.

Tous ces articles sont dus à des auteurs parfaitement compétents. Il y a toute fois dans certaines de ces contributions un regrettable laisser-aller, dont l'élimination aurait dû être l'affaire sinon des auteurs au moins d'un des éditeurs ou de leurs consultants. A côté de fautes d'impression qu'un lecteur attentif corrigera sans autres (p. ex. vol. 8, p. 143, dans le titre de l'article le nom d'un des auteurs mal orthographié), il y a des erreurs de noms, p. ex. dans la bibliographie de l'article *Redmore* (vol. 8, p. 515–585), l'auteur écrit trois fois «Schwarzenbach» au lieu de «Schwarzenbach» et donne au «Bulletin de la Société chimique de France» l'abréviation fantaisiste de traduction anglaise «Bull. Chem. Soc. Fr.». Les «Chimische Berichte» n'existent que depuis 1948; ils sont la suite des «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft» abrégé en «Ber. Deutsch. Chem. Ges.» jusqu'en 1944, et *Hoffmann* et al. (vol. 8, p. 254ss.), pourtant des auteurs allemands, semblent l'ignorer. «R<sub>2</sub>» signifie dans les formules chimiques deux fois R, et non un R différent d'un premier R. Les degrés Kelvin s'écrivent d'après les conventions internationales actuelles p. ex. 31 K et non 31 °K, etc. Mais il y a plus grave. Dans l'article *Cremlyn* et al. (vol. 8, p. 1–39) p. ex. il y a des inconséquences voire des erreurs dans la nomenclature; ainsi p. 9, phosphorodihydraside au lieu de phosphonodihydraside, p. 19, sous E. Hydrolysis il y a un *p*- au lieu de *P*- dans un nom, etc.; il y a des fautes dans les schémas réactionnels (appelés à tort «equations» quand les atomes dans le premier membre ne sont pas égaux en nature et en nombre à ceux du second membre), p. ex. au bas de la p. 15 «NH<sub>3</sub>» au lieu de «N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>», etc. Dommage! *E. Cherbuliez*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Ergänzungswerk, Band 41, Teil A: Eisen-Organische Verbindungen, Lieferung 6: Zweikernige und mehrkernige Ferrocene. Hauptredakteure: *U. Krüerke* und *A. Slawisch*. XIV + 316 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 642,-.

Drei Jahre nach dem Erscheinen des ersten Bandes über Eisen-Organische Verbindungen, der ausschliesslich die Substanz Ferrocen behandelte, liegt nun der zweite Band über mehrkernige Ferrocene und ihre Derivate vor. Etwas mehr als zwei Drittel des Bandes sind den zweikernigen Ferrocenen gewidmet: Biferrocen (44 Seiten), Biferrocenylen (8 Seiten), Verbindungen mit organischen Brückengruppen (128 Seiten), Verbindungen mit heteroatomaren Brücken (44 Seiten). Als nächstes folgen die dreikernigen Substanzen (58 Seiten). Der Band schliesst mit ganz knappen Angaben über vier-, fünf- und sechskernige Ferrocenverbindungen ab. Die Daten zu jeder der ungefähr 1000 aufgeführten Verbindungen werden nach der üblichen Weise zusammengestellt: Bildung, physikalische Eigenschaften, Struktur, chemisches Verhalten. Präparative Angaben werden oft recht detailliert wiedergegeben, ebenso werden die Angaben zur Molekülstruktur durch Abbildungen aus den entsprechenden kristallographischen Originalarbeiten illustriert. Ein grosser Teil des

Zahlenmaterials (Schmelzpunkt, Mössbauerparameter, <sup>1</sup>H-NMR, IR und UV) wird für einzelne Verbindungsklassen tabellarisch zusammengefasst. Für die Zusammenstellung dieser sehr kompakten und homogenen Dokumentation wurde die Originalliteratur bis Ende 1975 teilweise sogar bis Mitte 1976 ausgewertet.

*A. Ludi*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Hauptwerk: Radium; Ergänzungsband 1: Geschichtliches. Kosmochemie. Geochemie. Redakteure: *K. Kubach* und *K. Swars*. XIV + 131 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 298,-.

Der vorliegende Band beginnt mit einer sehr knappen Bibliographie zur Geschichte von Radium, gefolgt von einem ebenfalls sehr kurzen Kapitel «Kosmochemie». Rund 125 Seiten befassen sich mit der Geochemie dieses Elementes, wobei im wesentlichen die Daten über das Zerfallsprodukt von <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, zusammengestellt werden. Die geochemischen Kapitel – Mineralien, Magmatische Gesteine, Verwitterung, Sedimente – enthalten als Einleitung eine Übersicht über die Art des Auftretens von Radium. Das grosse Datenmaterial über Mineralien, Herkunft, Fundort und jeweilige Radium-Konzentration ist in Tabellen zusammengestellt. Der letzte Abschnitt befasst sich mit Herkunft und Vorkommen von Radium in der Hydrosphäre. Dabei werden Zusammenhänge von Radiogehalt mit dem spezifischen Chemismus der verschiedenen Wässer, periodischen Schwankungen, etc. diskutiert. Die Literatur, die auf sehr viele russische Originalarbeiten hinweist, ist bis Ende 1975 ausgewertet.

*A. Ludi*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Vol. 5: Formula Index: C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>. Hauptredakteur: *R. Warnecke*. XV + 268 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 601,-.

*A. Ludi*

### Organic Reactions

Vol. 23. By *W. G. Dauben* et al. Verlag John Wiley & Sons Ltd., Chichester. VII + 520 pages. Bound £ 19.75.

Der 23. Band dieser Reihe bringt folgende Monographien von präparativ wertvollen Reaktionstypen:

- Reductions and related reactions of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds with metals in liquid ammonia (258 Seiten), von *D. Caine* (Georgia Institute of Technology, Atlanta).
- The acyloin condensation (242 Seiten), von *J. J. Bloomfield*, *D. C. Owsley* & *J. M. Nelke* (Monsanto).
- Alkenes from Tosylhydrazones (102 Seiten), von *R. H. Shapiro* (Univ. of Colorado, Boulder).

Bei der ersten Arbeit handelt es sich hauptsächlich um die Reduktion von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen. Von subst. Acrylestern bzw. subst. Acrylsäuren sind nur wenige und von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden nur 3 Beispiele verzeichnet. Die Methode ist erst 1951 in die Steroidchemie eingeführt worden. Sie hat aber rasch sehr grosse Bedeutung gewonnen. Durch die Entdeckung, dass die entstehenden Lithiumenolate mit Alkylhaliden auch glatt C-alkyliert werden können, ist der Anwendungsbereich noch wesentlich erweitert worden.

Die zweite Arbeit behandelt die altbekannte Synthese von Acyloinen durch reduktive Dimerisation von Estern. In neuerer Zeit sind zahlreiche verbesserte Techniken erfunden worden, z. B. das Abfangen der Endiolat-Zwischenstufen mit Trialkylchlorosilanen, welche die Herstellung von carbo- und heterocyclischen Ringen fast beliebiger Ringgrössen erlauben.

In der dritten Arbeit werden die vielfältigen Reaktionen von Tosylhydrazonen bei der Überführung in Alkene zusammengestellt:

- Die Bamford-Stevens-Reaktion arbeitet in protischen Lösungsmitteln und Alkoholen (unter aprotischen Bedingungen entstehen Carbene als Zwischenprodukte, und das resultierende Olefin kann eine ganz andere Struktur aufweisen).
- Reaktion mit Alkyl-Li-Verbindungen wiederum ergibt meist das nicht umgelagerte, niedrigst substituierte Olefin.
- Die Fragmentierung von  $\alpha,\beta$ -Epoxy-keton-tosylhydrazonen, die zu Acetylenketonen führt.
- Die Bildung von Allenen, Cyclopropenen und Alkanen, d.h. Reduktion der Tosylhydrazone mit  $\text{LiAlH}_4$ , Na-Cyanoborhydrid etc. im Sinne einer modifizierten Wolff-Kishner-Reaktion.

Alle besprochenen Reaktionen haben grosse präparative Bedeutung. Deshalb wird auch dieser Band seinen Weg in die Chemie-Laboratorien finden.

C. H. Eugster

### Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis

By Z. Holzbecher et al. 712 pages. Ellis Horwood Ltd., Chichester. Price £ 19.00.

Cet ouvrage montre d'une manière remarquable le rôle important et l'utilité particulière des réactifs organiques en analyse minérale. Les grandes divisions de cet ouvrage sont : Introduction, Structure et Propriétés de Réactifs Organiques et de leurs Complexes Métalliques, Equilibres en Solution, Applications de Réactifs organiques en Analyse Minérale, Applications Analytiques (métaux et non-métaux), Sélection de Réactifs Organiques utilisés en analyse chimique. Après une brève introduction consacrée à l'histoire de leurs applications et à leur réactivité, le lecteur, grâce à un exposé clair et ordonné, mais souvent trop résumé et simplifié, s'introduira à la structure et aux propriétés générales des complexes et des chélates métalliques. Eléments de structure électronique des atomes (qui ne devraient peut-être pas figurer dans un tel ouvrage), concepts fondamentaux de la théorie du champ cristallin avec quelques allusions à celle du champ de ligand, nature de transitions optiques, quelques méthodes d'investigation de structure (mais à titre d'information seulement), figurent dans cette première partie. Cette introduction ne peut donner au lecteur qu'un aperçu général de l'importance des complexes métalliques en analyse minérale. Les deux chapitres suivants, traitant des équilibres des réactifs organiques et de leurs complexes en solution et leurs applications en chimie minérale, complétés d'une partie bibliographique bien fournie, sont de loin les plus utiles au chimiste analyste. Il en est de même du chapitre suivant fournissant un large éventail de méthodes analytiques pour de nombreux métaux et nonmétaux. Le dernier chapitre présente une sélection de réactifs organiques avec leur dénomination et leurs propriétés. Bien qu'un peu restreint, le choix est fait en fonction de leurs applications, qui ont été éprouvées en chimie analytique. Bien qu'il ne s'agisse en fait pas d'un «handbook» au sens strict du mot, cet ouvrage peut, dans son ensemble, être très utile à un chimiste analyste s'intéressant aux dosages par formation de complexes.

W. Haerdi et M. Marcantonatos

### Organische Reaktionsmechanismen. Probleme und Lösungen

Von I. Ernest. VI + 154 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1976. Geheftet DM 24,-.

Ursprünglich als Ergänzung zum Lehrbuch aus der Feder des gleichen Autors konzipiert, hat sich dieses Studienbuch zu einer selbständigen Einheit «gemausert». Mit der Zielsetzung, dem Leser die Überprüfung seiner Kenntnisse zu ermöglichen und ihm die Verflechtung von experimentellen Resultaten mit allgemeinen Konzepten und mechanistischen Modellen in der organischen Chemie zu erläutern, wurden 88 Probleme zusammengetragen. Geordnet nach üblichen Klassifikationsmerkmalen («Bindungs- und Strukturprobleme, Nukleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoff, Elimination, Umlagerungen, Radi-

kale, Carbene, Mehrzentrenreaktionen») werden pro Kapitel bis zu zehn Probleme aus der neueren Literatur, im wesentlichen aus den Jahren 1964-1974, mit unterschiedlichem Schwierigkeitsgrad formuliert. Sollte der Leser nicht auf die Lösung kommen, so kann er sich im Abschnitt «Hinweise» Anregungen zum Lösungsweg holen und schliesslich im Kapitel «Lösungen» seine Resultate überprüfen. Dank der Literaturhinweise auf die Originalarbeiten, aber auch auf Übersichtsartikel ist eine eingehende Orientierung über den Rahmen, in dem die exemplarischen Beispiele zu sehen sind, möglich. Dieses Studienbuch, das sich an Studenten höherer Semester, aber auch «an alle Freunde und Liebhaber der organischen Chemie» wendet, gehört zu den sympathischen Entdeckungen im chemischen Bücherkorb.

R. Keese

### 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. Vol. 28: Electrons in Oxygen- and Sulphur-Containing Ligands. IV + 131 pages. Bound DM 46,-.

Band 28 der Reihe Structure and Bonding enthält drei Arbeiten zum Themenkreis «Elektronen in sauerstoff- und schwefelhaltigen Liganden». Im ersten Artikel dieses Bandes behandeln R. W. Erskine und B. O. Field einige Aspekte der reversiblen Oxygenierung. Die Arbeit folgt in ihrem Aufbau der historischen Entwicklung dieses Gebietes. Besonderes Gewicht wird dann auf die Besprechung der neueren Erkenntnisse über synthetische Metallporphyrine, die in den vergangenen Jahren als Hämoglobinmodelle viel beachtet wurden (z.B. "picket fence porphyrin"), gelegt. Der zweite Aufsatz von K. Dehnicke und A.-F. Shihada behandelt «Struktur- und Bindungsaspekte in der Phosphorchemie – anorganische Derivate von Oxohalogeno-Phosphorsäuren». Diese Arbeit gibt einen Überblick über Darstellungsmethoden und strukturelle Eigenschaften von Halophosphorsäuren. Ein Beitrag von J. Willemsse, J. A. Cras, J. J. Steggerda und C. P. Keijzers behandelt Dithiocarbamate von Übergangselementen in ungewöhnlichen Oxydationszuständen. Nach einer kurzen Einführung in das Konzept und die möglichen Mehrdeutigkeiten von Oxydationszahlen werden die Übergangsmetall-Dithiocarbamat-Komplexe der Gruppen IV-IIb besprochen, wobei das Hauptgewicht auf die strukturellen Eigenschaften gelegt wird.

K. Wüthrich

### A Compilation of Current IUPAC Projects

IUPAC is best known in the international chemical community for its work in standardization of existing and recommendation of new nomenclature in all branches of chemistry. A large number of other IUPAC activities are generally not as widely known. For example, as a direct contribution to enhancing the quality of life IUPAC bodies are currently working on such projects as microbial aspects of water quality; changes during deep fat frying; mycotoxin analytical standards; single cell proteins; chemicals in air with longterm effects; pollution abatement in industry, etc.

These are only some of the approx. 400 projects currently under investigation by the 50 or so Committees within IUPAC. A complete list has been issued in the form of a booklet in May 1977. Although initially intended for organizations and individuals directly connected with IUPAC, copies are available for chemists and institutions interested in IUPAC activities. The compilation gives the title of the project, name of the coordinator and date of its completion or review. A copy of this booklet is available free-of-charge, upon request to IUPAC Secretariat (Attn: Mr. P. D. Gujral), Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, UK. Stocks are limited so please ensure your copy by requesting one as soon as possible.

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## ineltec

Internationale Fachmesse für Industrielle Elektronik und Elektrotechnik

6. bis 10. September 1977

Basel

Vom 6. bis 10. September findet in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel die zweite INELTEC, Internationale Fachmesse für Industrielle Elektronik und Elektrotechnik, statt. Wie bei der ersten Veranstaltung vor zwei Jahren belegt die «Doppelmesse», die aus der Vereinigung der früheren INEL, Fachmesse für Industrielle Elektronik, und der Gruppe Elektrotechnik der Schweizer Mustermesse hervorgegangen ist, die Hallen 1–5 und 31 im Gebäude A und die Hallen 22–26 im Gebäude D mit insgesamt rund 60000 m<sup>2</sup> Ausstellungsfläche, das ist rund ein Drittel der gesamten in Basel verfügbaren Hallenfläche.

Nach dem Stand der Anmeldungen von Mitte Juli, der sich bis zum Messebeginn voraussichtlich noch etwas erhöhen wird, präsentieren 732 Aussteller aus 20 Ländern auf 22607 m<sup>2</sup> vermieteter Standfläche Erzeugnisse von 1883 Lieferwerken aus 25 Ländern. Die Beteiligung ist also noch etwas grösser als 1975, als man zu Messbeginn 741 Aussteller mit 21241 m<sup>2</sup> Standfläche und Erzeugnissen von 1619 Lieferwerken aus 24 Ländern zählte.

Die 12 Messegruppen: Wissenschaft und Forschung; Energieerzeugung; Energieverteilung; Energieanwendung; Bauelemente; Mess- und Prüftechnik; Geräte, Systeme und Anlagen für Steuerung, Regelung, Automatisierung; Datenverarbeitung; Leistungselektronik; Nachrichten- und Informationsübertragung; Fabrikationseinrichtungen, Werkzeuge; Dienstleistungsbetriebe sind so angeordnet, dass die Fachgebiete der INEL vorab die Hallen 22–26 im Gebäude D und die Halle 1 im Gebäude A belegen. Die Elektrotechnik erstreckt sich auf die Hallen 4, 5 und 31 und dazwischen befindet sich in Halle 3 eine Übergangszone mit Firmen, die sich in beiden Fachgebieten beteiligen.

Wenn dies nicht eine «*contradictio in adjecto*» wäre, möchte man die INELTEC angesichts der weiten Anwendungsbereiche der modernen Elektronik und Elektrotechnik als eine Fachmesse für alle Industriezweige bezeichnen. Jedenfalls beweist die Zahl von rund 31000 verkauften Eintrittskarten bei der INELTEC 75 das weite Interesse, das diese Veranstaltung gefunden hat. Sicher werden auch Interessenten aus der chemischen Industrie in grosser Zahl am diesjährigen «Festival der Elektronik und Elektrotechnik» in Basel zu treffen sein.

### Kontron Electronic AG, Zürich

Durch neue Vertretungen, wie:

- Bell & Howell, Basingstoke GB u. Friedberg D
- Datron, Norwich GB
- Dolch, Heusenstamm D
- Ling, Royston GB
- Summagraphics, Fairfield Conn./USA

hat die Instrumentenabteilung ihr Sortiment sinnvoll ausgebaut. Ebenso tragen die Neuentwicklungen der bisherigen Lieferanten dazu bei, das traditionell attraktive Angebot auf dem «State of the art» zu halten. Unter diesen Gesichtspunkten werden dem Besucher am Stand hauptsächlich Neuigkeiten vorgestellt:

Wavetek zeigt im Modell die Vielseitigkeit eines Funktionsgenerators/Synthesizers, wie sie heute mit Mikroprozessorsteuerung in ausgereifter Vollendung möglich ist.

Bis 20 MHz arbeitet der kombinierte Puls/Funktionsgenerator, Modell 145, und mit Modell 801 stellt Wavetek erstmals einen eigentlichen Pulsgenerator bis 50 MHz mit variablen Flanken, Doppelpulsen, Pulsfolgen und weiteren markanten Eigenschaften vor. Als idealer HF-Sweeper für Breitbandanwendungen von 1 bis 2500 MHz verfügt das Modell 2002 über die Feinassen, die der Spezialist im Labor und Testfeld auszunützen weiss.

USC-Digitec stellt den kompakten und handlichen Datalogger 1000 vor. Er ist auf fast jeden beliebigen Parameter durch Steckeinheiten umrüstbar. Im Grundgerät sind 20 Kanäle untergebracht. Mit dem Zusatzscanner sind im Endausbau 100 Kanäle verfügbar.



Elgar zeigt erstmals einen sogenannten HIT (High Isolation Transformer). Zur Abschirmung empfindlicher, elektronischer Instrumente gegen Transienten und Störspannungen bringt ein HIT bis zu 146dB

Dämpfung. Eine einfache Lösung vieler Netzstörprobleme!

Datron, bekannt durch die hochpräzisen Digitalvoltmeter mit der hervorragenden «True rms AC-Messtechnik», hat den Datalogger 1200 entwickelt. Der einsatzorientierte Datalogger gibt dem Anwender ein Optimum an Flexibilität, Qualität und Wirtschaftlichkeit.

Aus den Produktgruppen der Firma Bell & Howell: Analog-Magnetbandgeräte, UV-Registrieroszillographen und Messwertnehmer zeigen wir eine repräsentative Auswahl.

Die Firma Dolch hat sich in kurzer Zeit im Logic-Analyzer-Markt einen guten Namen geschaffen. Dies ist auf die laufend hervorgebrachten Neuentwicklungen auf dem Gebiet der preisgünstigen, leistungsstarken Analysatoren in der Digitaltechnik zurückzuführen. Soeben erschienen ist der 8-Kanal-Logic-Analyzer mit integriertem Bildschirm, der die Ausgabe logischer Verknüpfungen im BCD-, Oktal- oder Hexadezimal-Format in Funktion der Zeit oder als «Mapping» ermöglicht.

Im industriellen Sektor ergänzt Ling mit Vibratoren verschiedener Leistung und Grösse das Angebot an Vibrationsaufnehmern, Beschleunigungsaufnehmern und Vibrations-Überwachungssystemen.

Im Mittelpunkt der diesjährigen Ausstellung stehen zwei neue Tätigkeitsgebiete der Computer Peripherie-Abteilung:

- Terminal-Netzwerke
- Datenerfassungssysteme

Kernstück der Terminal-Netzwerke sind die sogenannten «Host Interface Processors». Dies sind Mikroprozessor-Systeme, die Konzentration- und Übersetzungsfunktion ausüben.

An diesen HIP angeschlossen sind die neuen Bildschirmterminals von *ADDS*, das *Regent 100* und das *Regent 200*. Diese modernsten Terminals sehen wir als europäische Premiere, wie übrigens auch das neueste Printerterminal von *Texas Instruments*, das *Silent 763*. Das Terminal weist als Weltneuheit ein *Bubble-Memory* auf. Bis zu 80 K Daten lassen sich in diesem kompakten Gerät speichern.

Ebenfalls von *Texas Instruments* kommt erstmalig ein *Matrix-Printer*. Ein Optimierungsrechner sorgt für den kürzesten Weg des Printkopfes. Seine Geschwindigkeit ist 150 cps.

Bis zu 2400 lpm schafft der elektronische Printer von *Houston Instruments*.

Die Druckerpalette wird abgerundet durch die neue Vertretung von *Data-Products*.

Die Datenerfassungs-Systeme *Silent 742* von *Texas Instruments* und *System 70* von *ADDS* eröffnen der CP-Gruppe neue Märkte im kommerziellen und kommunalen Bereich.

Das System 70 gilt heute in Fachkreisen als das leistungsfähigste Gerät für Datenerfassung.

Die Abteilung Systeme offeriert neu *MINI/MIDI-Computer-Systeme* der Firma *Modcomp*, ein bekanntes Unternehmen auf dem Real-Time Computer Sektor. Mit *Modcomp-Rechnern* lassen sich Systemlösungen nach Mass, genau auf den Anwender zugeschnitten, realisieren. Selbstverständlich ergänzt ein ausgewogenes Paket von Software und besonderen Dienstleistungen die richtungsweisende Hardware. Bekanntestes Beispiel dafür ist *Maxnet*, ein Betriebssystem für «distributed processing systems», mit dem sich *Modcomp* die Spitze dieses Marktes erobert hat.

Halle 26, Stand 335

### Neotec, Baden/Chexbres

Die Firma Neotec in Baden/Chexbres bietet seit Jahren ein reichhaltiges Programm an Geräten folgender Fachrichtungen an:

- Datenterminals, Datenerfassung, Computer-Peripherie
- Telekommunikationsgeräte
- Mess- und Regeltechnik

Auch an der diesjährigen Ineltec wird die Neotec wiederum mit ihrem kompletten Verkaufsprogramm anwesend sein.

Nebst den langjährig bewährten Produkten werden an der Ausstellung einige wesentliche *Neuigkeiten* zu besichtigen sein, die wir in der Folge ganz kurz vorstellen möchten:

### 1. Teletype-Modell-43-Matrixdrucker

Ein sehr preisgünstiges und modern konzipiertes Gerät, von hoher Schriftqualität (9-Dot-Matrix), mit 132 Zeichen/Linie, Klein/Gross-Alphabet, 30 Zeichen/Sekunde und Self-Diagnostics.

### 2. DataVet-Datenerfassungssystem

Mikroprozessorgesteuerte Erfassungsstationen mit Tastatur, Bildschirm und 1-2 Kassetten-Stationen. Datenerfassen, Prüfen, Editieren, Suchen, Zählen durch verschiedene, anwählbare Programme. Zugriff zum Gross-Computer via Kasette, Magnetband-Pooler (7-9-Track) oder Interface-Modem. Printer-Anschluss möglich.

### 3. MPC-80 Mikroprozessorgesteuertes Reglersystem

Ein vielseitig-ausbaubares Prozessreglersystem für analoge und digitale Regelkreise. Die Anwendungsgebiete liegen in der Nahrungsmittel-, Molkerei-, Brauerei-, Chemie-, Pharmazie- und ähnlichen Industrien.

Nebst diesen interessanten Errungenschaften wird die Neotec folgende Geräte mit teilweise erneuerter Ausführung ausstellen:

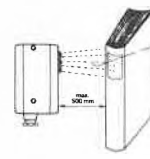
- *HyPrint-Diablo-Terminal*, auf HyType-II-Basis mit vorzüglichen Steuerungsmöglichkeiten
- *Teletype-40-Schnelldrucker*, mit 132 Zeichen/Linie
- *ACT-Gleitzeit-Betriebsdaten-Terminal* mit On/Off-Line-Anschlussmöglichkeiten und mikroprozessorgesteuerter Erfassung/Computerdialog
- Den Rest des Programmes bilden folgende bewährte Geräte:
- *Teletype-Modell-40-KDP*, Tastatur-Bildschirm-Drucker
- *Teletype-ASR-33*, Drucker, Tastatur, Lochstreifengeräte
- *Teletype-Silent-33*, als geräuscharme ASR-33-Ausführung
- *Digital-Kassetten-Recorder-744*
- *TEC - Bildschirm - Terminals*
- *Modem, Modemtester, Frequenzmultiplexer*
- *Telegraphie-Converter*
- $\frac{1}{2}$ -Kanal-Analogschreiber
- *Kreisblattschreiber*
- *Digital-Pyrometer*

Wie man daraus ersieht, ergibt dies ein sehr umfangreiches Verkaufsprogramm, das Neotec anzubieten hat und es dürfte deshalb sicher für eine grosse Anzahl von Besuchern von Interesse sein, sich die einzelnen Geräte am Stand persönlich vorführen zu lassen. Die Neotec-Standleute freuen sich auf Ihren Besuch. Halle 1, Stand 357

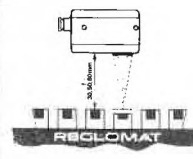
### Reglomat AG, St. Gallen

*Reglomat AG* zeigt ein komplettes Programm für *berührungslöse Abtasttechnik*, nämlich Lichtschranken in Weisslicht- und Gallium-Arsenid-Ausführung, Induktivtaster mit Transistoroszillator, mit eingebautem Kippverstärker oder für Wechselstrom in Zweidrahtausführung, Kapazitivtaster,

Reflex-Lichttaster  
Détecteur photo-  
électrique à lumière diffus  
RLK 8-Ga



Druckmarkenleser  
Détecteur  
de marques imprimées  
RLK 11-Ga



Mikrowellen-Bewegungsmelder (Radar) sowie Ultraschallschranken.

Im Bereich Mess- und Prüfgeräte liegt das Hauptgewicht im elektronischen Messen, Regeln oder Überwachen von Drehzahl, Geschwindigkeit oder Durchfluss.

Neu und erstmals an der Ineltec wird ein *Blitzlichtstroboskop mit Digitalanzeige* gezeigt. Das Gerät besteht aus einer kleinen, mobilen Bedienungseinheit enthaltend Elektronik, Anzeige und Netzteil und einer separaten, formschönen Handlampe mit Stativmontagemöglichkeit. Die digitale Anzeige (5stellig) erlaubt eine Ablesegenauigkeit von  $\pm 1$  U/min. Der dreifach umschaltbare Messbereich liegt zwischen 200-20000 U/min. Assortiertes Zubehör wie fotoelektrische und induktive Gerber für Externtriggerung, Phasenschieber mit Kamera-Anschluss, Batterievorsatzgeräte und Spezialhalterungen sind lieferbar.

Interessant sind auch zwei neue optoelektronische Steuergeräte. Der *Reflexlichttaster RLK 8-Ga* erkennt diffus Holz, Kunststoff, Papier, Metall, Textilien usw. auf grössere Distanz, bei weisser Oberfläche bis max. 600 mm. In einem kompakten, robusten Gehäuse mit den Abmessungen  $85 \times 40 \times 61$  mm (Schutzart IP 65) sind Optik, Elektronik sowie Netzteil und Ausgangsrelais untergebracht.

Im gleichen Gehäuse gibt es neu auch einen *Druckmarkenleser* Typ RLK 11-Ga mit fokussierter Optik und Brennweiten  $f = 30, 50, 80$  oder  $150$  mm. Dieser Tastkopf ist geeignet zur Lesung von Druckmarken mit gutem Kontrast, zur Höhenkontrolle von formlich unterschiedlichen Werkstücken oder zur Faden- und Drahtstrickkontrolle.

Halle 1, Stand 413

### Arnold AG, Zürich

Am Stand wird ein umfassendes Programm an Geräten zum Messen und Regeln sowie zum Umformen und Verstärken von Signalen vorgeführt. Die Spezialgebiete sind Temperatur-, Druck-, Feuchte- und Kraftmessung.

Erstmals weltweit wird ein portables Universalgerät angeboten, das durch Anschliessen verschiedener Sonden als Präzisions-Digital-Thermometer oder als Anemometer (Ablesen der Luftgeschwindigkeit in m/s) eingesetzt werden kann. Weitere Sonden sind in Vorbereitung, z. B. Hygrometer, bei dem direkt in % die relative Luftfeuchtigkeit abgelesen wird.

Offertiert wird das Grundgerät mit leuchtstarker Digitalanzeige in robustem, hand-

lichem Gehäuse und alle Sonden im Baukastensystem als Zubehör.

Speziell für Computer-Räume wird eine kompakte Messstation für Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit ausgestellt, die nebst der erforderlichen Genauigkeit auch preisliche Vorteile aufweist.

Im weiteren Programm sind Ferngeber-Bausätze und Kontakte für Rundmessgeräte in DIN-Grössen, passend auf fast alle handelsüblichen Manometer, Thermometer usw., zu sehen.

Ferner werden Synchronmotoren, Kleinsttriebemotoren und kleine Gebläse ausgestellt. **Halle 26, Stand 385**

### Schlumberger Messgeräte AG, Zürich

Automatische Messwerterfassung und -verarbeitung (Data Logging)

Eine seit jeher zentrale Bedeutung in den Naturwissenschaften und eine stetig zunehmende in den Geisteswissenschaften nimmt die Messtechnik ein. In den meisten Industrien, im Unterricht und in der Forschung gewinnt die automatische Messwerterfassung und -verarbeitung immer mehr an Bedeutung. Im Zeitalter des Computers müssen alle vorkommenden Messgrössen wie Druck, Dehnung, Kraft, Weg, Beschleunigung, Umdrehung, Temperatur, Zeit usw. in elektrische Spannungen umgewandelt werden.

Für das Abtasten, Digitalisieren und Verarbeiten dieser Messwerte stehen heute Geräte und Anlagen verschiedenster Komfortstufen zur Verfügung.

Man kann aufsteigend folgende Kategorien definieren: Kompaktgeräte, Messketten, Prozessüberwachungsanlagen.

Bei den Kompaktgeräten liegt – wie explizite in der Bezeichnung enthalten – das Schwergewicht der Forderungen in den äusseren Abmessungen, im Gewicht und damit in der Tragbarkeit und Mobilität. Sie werden heute meist durch Mikroprozessoren gesteuert und zeichnen sich durch hohen Bedienungskomfort aus. Dieser Eigenschaft kommt besondere Bedeutung zu, weil solche Geräte oft nicht von Fachpersonal benützt werden. Als Protokollgerät dienen vorwiegend eingebaute Streifen drucker, jedoch werden auch Geräte mit eingebautem Magnetband-Kassettenpeicher angeboten. Für netzunabhängigen Betrieb findet man neuerdings batteriegepufferte Daten Logger für Kombinationen von Analog- und Digitalsignalen auf dem Markt (z. B. bei Schlumberger).

Für mittelgrosse Anlagen mit einigen Dutzend Analogmessstellen und zusätzlichen Status- und/oder BCD-Signalen werden Messketten eingesetzt. Diese setzen sich zusammen aus einem Messstellenabtaster (Scanner), einem Analog/Digital-Wandler, dem Steuergerät sowie einem oder mehreren Peripheriegeräten zur Protokollierung oder Speicherung. Das Steuergerät koordiniert alle Interaktionen der beteiligten Systemkomponenten. Das Herz des Steuer-

gerätes ist ein Mikroprozessor oder ein Minicomputer. Systeme dieser Art werden dort eingesetzt, wo bei mässigem Preis eine grosse Zahl von Rohdaten akquiriert werden müssen und wo der Einsatz von eigentlichen Prozessrechnersystemen noch nicht gerechtfertigt erscheint.

Sobald die Steuerfunktionen komplex und datenabhängig werden, oder wenn Datenreduktion an der Quelle oder mathematische Rechenoperationen mit den Rohdaten durchgeführt werden müssen, kommt ein Prozessrechnersystem zum Einsatz. Da die Messorte in grossen Anlagen oftmals über grosse Flächen verstreut liegen, kommt der Datenübertragung eine grosse Bedeutung zu.

Moderne Systeme arbeiten mit Satellitenstationen, die mitten in die Messzonen platziert werden. In diesen Unterstationen werden die Messstellen abgetastet, digitalisiert und über eine 2-Draht-Leitung (z. B. Telefonleitung) zur Zentrale gesandt. Grosse Prozessrechneranlagen steuern und überwachen in Echtzeit ganze Fabrikationsläufe im Sinne einer definierten, optimalen Zielvorgabe. **Halle 26, Stand 441**

### Grossenbacher Elektronik AG, St. Gallen

*Programmierbare Steuerungen mit Flussdiagramm- und Relaisymbol-Programmierungstechnik*

Die freiprogrammierbaren Steuerungen (P.C.) halten heute auf breiter Front Einzug in die Steuerungstechnik. Dieser Erfolg wurde durch die konsequente Erfüllung der Forderung «jedermann» muss innerhalb weniger Stunden in der Lage sein, die Programmierungstechnik zu erlernen und effizient einzusetzen.



Grossebacher-Omron Sysmac-3 erfüllt diese Forderung in nahezu idealer Weise. Heute kann Sysmac-3 in der bereits bekannten und bewährten Flussdiagramm-Technik und *neu* auch in der Relaisymbol-Technik programmiert werden. Dient das Programmieren mit dem Flussdiagramm speziell dem Verfahrenstechniker, so kann heute der Relaisymbolsteuerungsbauer sein gesamtes schaltungstechnisches Wissen durch die Verwendung der Relaisymbol-Technik, als Programmiersprache, mitverwenden.

Sysmac-3 hat sich speziell durch das fest-eingebaute Programmier- und Diagnosepanel ausgezeichnet. Durch die Einführung der neuen Steuereinheit für Relaisymbol-

Technik wurde die Leistungsfähigkeit des Diagnosepanels wesentlich erhöht. Es besteht nun die Möglichkeit, den Zustand der Eingänge, Ausgänge, Speicherplätze und Zeitglieder während des Betriebes auf dem Diagnosepanel anzuzeigen.

Für die Verfahrenstechniker wurde durch die Ergänzung mit der Multiplex- und Komparator-Einheit die Möglichkeit geschaffen, auf einfache Art digitale Signale (BCD etc.) von Waagen, Codegebern etc. mit digitalen Vorwahlschaltern zu vergleichen und im Programm weiterzuverarbeiten.

Die wichtigsten Daten von Grossebacher-Omron Sysmac-3:

- Eingangssignale: TTL bis 220 V AC.
- Ausgangsschalter: TTL bis 220 V AC.
- Speicher: Kernspeicher oder Eprom.
- Programmierungstechnik: Flussdiagramm (10 Befehle) oder Relaisymbole (14 Befehle).
- Spezielle Befehle: Zähler, digitale Zeitbasis.
- Kapazitäten: Bis 128 Ein/Ausgänge, bis 1024 Programmschritte.
- Anzahl Module für Eingänge, Ausgänge und Speicher: 21.
- Preisklasse: Einzelgeräte Fr. 5000.- bis 12000.-. **Halle 23 UG, Stand 577**

### Jumo Mess- & Regeltechnik AG, Stäfa

Jumo kann zwei Ineltec-Neuheiten präsentieren; *Programat* – optoelektronischer Programmregler oder Zeitplangeber sowie digitalanzeigende elektron. Zweipunktregler im Kompaktformat 96 × 96.

Der Programat tastet die mittels Tusche auf dem Programmträger aufgezeichnete Sollwertkurve berührungslos durch eine Nachlaufelektronik ab. Das Endlos-Azetatfolienband wird durch einen Schrittmotor mit 10 wählbaren Geschwindigkeitsstufen angetrieben. Die Zwei- oder Dreipunktregler mit voller Istwertanzeige – Ineltec-Neuheit 1974 – sind heute bestens eingeführt. Als Besonderheit ist das Gerät auch mit zwei separat einstellbaren Sollwerten lieferbar. Wechselweise, durch Ansteuerung eines eingebauten Relais können diese vorgegeben werden.

Das Schreiberprogramm wurde kürzlich durch den im Aufbau besonders interessanten 1-2-3-fach Kompensations-Linienschreiber erweitert. Die einzelnen Messbereiche sind steckbar Pt 100, Thermoelement, Strom – beliebig kombinierbar.

Punktschreiber sind nun in Ex-Version sowohl SEV wie PTB zugelassen.

Die *Jumocomp* Typen mit steckbaren und mittels Codierkarten rangierbaren Bereichen dominieren im Kompaktformat 144 × 144 DIN.

Eine weitere Standnische präsentiert das komplette Drehspulanzeigeelementen-Programm. Auch hier sind Ex-Ausführungen, auf Wunsch mit eigensicheren Initiatoren (*Kontex*) lieferbar.

Temperatur-Messgeräte, portabel und digital anzeigend, sind heute sehr beliebt und

haben aufgrund der grossen, besseren Messwertauflösung die analog anzeigenden Typen verdrängt.

Widerstandsfühler und diverse Hilfsgeräte, z.B. die Ex-eigensichere Konstantspannungsquelle zeigen, dass Jumo heute ein sehr komplettes Instrumentierungs-Programm der industriellen Mess- & Regeltechnik bietet. **Halle 26, Stand 251**

### Kelag Künzli Elektronik AG, Zürich

Kelag zeigt das bekannte *Indumatik* Niveaumessgeräte-Programm, das früher unter dem Namen «Oerlikon Niveaumessgeräte» geführt wurde und seit Jahren bestens eingeführt ist.

Neben verbesserter Schaltelektronik sowie einigen zusätzlichen neuen Konstruktionen von Mess-Sonden dürfte als absolute Neuheit eine kapazitive Rohrsonde zur Trennschichtfassung in der chemischen Industrie wohl einzig dastehen. Diese Rohrsonde wurde in enger Zusammenarbeit mit einem der grössten Anwender entwickelt. Die Konstruktion dieser Rohrsonde stellt eine Weiterentwicklung der übrigen im *Indumatik*-Programm angebotenen Sonden dar, welche wegen ihrer Empfindlichkeit und geringer Hysterese zu den absoluten Spitzenprodukten in der kapazitiven Messtechnik zählen.

Mit der Entwicklung dieses kapazitiven Trennschicht-Erfassungsverfahrens ist ein weiterer Schritt zur Vollautomatisierung der Chemie-Produktion verwirklicht worden.



Ebenfalls stellt Kelag einige Neuheiten im *Vaisala*-Programm vor; es handelt sich hier um ein Hochfrequenz-Verfahren zur genauen Erfassung der relativen Feuchte in verschiedenen Medien, welches auf der Dielektrikumsänderung eines Messkondensators basiert. Dieser Messfühler ist in Dünnschicht-Technik ausgeführt und besitzt eine äusserst geringe Masse, sodass die Temperatur des zu messenden Mediums sofort angenommen wird. Es ergeben sich daher kürzeste Messzeiten, die in der Gröszenordnung von einigen Hundert Millisekunden liegen.

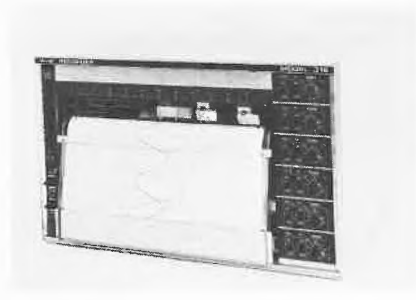
Mit diesem Verfahren ist es erstmals möglich, selbst geringfügige Feuchtigkeitsänderungen im Sekundenbereich zu erfassen und zu registrieren. Dieser neuen Messmethode öffnet sich hiermit ein Anwendungsbereich, in welchem man infolge der Reaktions- und Temperaturträchtigkeit vieler konventioneller

Systeme bis heute nur auf Vermutungen angewiesen war.

Selbstverständlich erleichtert diese Methode auch das Arbeiten in «normalen» Anwendungsgebieten der Fabrikation und Laboruntersuchungen, da durch die kurzen Messzeiten in praktisch allen Fällen eine enorme Zeitersparnis resultiert. **Halle 24, Stand 323**

### Kontron AG, Analytik, Zürich

*W + W 300 registriert jedes Signal*  
Der neue Flachrahmen-Schreiber der Serie 300 eignet sich für den Einbau in ein 19"-Rack oder als Tischmodell.



Bei der 2-Kanal-Ausführung schreiben beide Federn ohne Abstand auf der gleichen Zeitachse über die volle Schreibbreite von 250 mm. Die übrigen Geräte (1-6 Kanäle) schreiben mit einem Federabstand von nur 2 mm mit Wegwerfpatronen mit Fiberspitzen auf Z- oder Rollenpapier. Der Aufbau ist modular: es stehen Messeinschübe für Strom, Spannung, Druck und Temperatur zur Verfügung. Für den Papiervorschub können 16 Geschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 60 cm/h gewählt werden. Zu erwähnen sind die schnelle Abgleichgeschwindigkeit und die Möglichkeit der X-Y-Applikation. **Halle 26, Stand 335**

### Leybold-Heraeus AG, Zürich

*Leybold-Heraeus*, seit Jahren auf vielen Gebieten der Vakuumtechnik erfolgreich tätig, zeigt auf der *Ineltec 1977* in der Schweiz zum ersten Mal eine neue Generation industrieller Aufdampfanlagen. Durch konsequente Weiterentwicklung der bewährten Anlagenserie A 700 Q und unter Einbeziehung modernster Elektronik ist die Serie A 712 entstanden. Das neue System ist für das automatische Aufdampfen dünner Schichten, sowohl für die elektronische als auch für die optische Industrie, gedacht. Uneingeschränkte Anwendung des Baukastenprinzips, leichte und sichere Bedienung durch genau ausgeklügeltes Design, hohe Zuverlässigkeit und Betriebssicherheit, gewährleistet durch interne Überwachung und störsicherem Aufbau, sowie servicefreundliche Ausführung mit Betriebszustandsanzeige und leicht zugänglichen Messpunkten sind die charakteristischen Merkmale der neuen Konzeption.

Zur Messung und Regelung der Schichtdicke steht ein abgerundetes Programm an

Geräten zur Verfügung. Von der amerikanischen *Leybold-Heraeus-Tochter Inficon* stammen die international bekannten Quarzschichtdickenmess- und -regelgeräte. Aufgrund eines programmierbaren Korrekturfaktors besitzen diese Geräte eine sehr grosse Genauigkeit auch bei dickeren Beschichtungen. Neben den Schwingquarzmessgeräten sind auch Ionen-Raten- und Schichtdickenmessgeräte sowie verschiedene optische Messgeräte, erwähnt sei hier nur unser Photometer PM, im Programm. Das Anwendungsgebiet für dieses Photometer ist die Produktion von optischen Mehrschichtsystemen (Entspiegelungen, Filter usw.).

Neben Instrumenten und Anlagen für die Aufdampftechnik zeigt *Leybold-Heraeus* seinen neuen Helium-Lecksucher *Ultratest F*. Dieser automatische Lecksucher eignet sich besonders für die Kleinserienproduktion und zeichnet sich durch einfache Handhabung und grosse Empfindlichkeit aus.

Selbstverständlich sind auch die bekannten Turbomolekularpumpen der Baureihe *Turbovac* zu sehen. Die Besonderheiten auf diesem Sektor dürften die neue *Turbovac 220* und die erste magnetisch gelagerte, absolut ölfreie Turbomolekularpumpe der Welt, die *Turbovac 550 M*, sein.

Ausserdem stellen wir neue Messgeräteserien und Komponenten auf dieser Messe erstmals einem grösseren Publikum in der Schweiz vor. **Halle 25, Stand 627**

### Bachofen-AG, Uster

*Neuheit von Lucifer*  
*Eigensichere 2/2, 3/2, 4/2 und 5/2 Wege Magnetventile (Ex) is G5 PTB III B/E-26673*

Eigensichere Steuer- und Messkreise werden mehr und mehr überall dort eingesetzt, wo die Sicherheit höchsten Anforderungen genügen muss.

*Lucifer* bietet neu eine Reihe von «is-Steuerteilen», die mit praktisch allen *Lucifer-Magnetventilen* kombiniert werden können. Die «is-Magnetventile» (is = intrinsically-safe = Eigensicherheit) werden vorwiegend in explosionsgefährdeten Räumen



oder Anlagen wie Raffinerien, Chem.-Industrie, Ölförderungs- und Tankanlagen und Computer-Prozess-Steuerungen verwendet. Ausser der PTB-Zulassung sind noch die Baseefa (brit.) und die Cerchar Ind. (franz.) Zulassungen vorhanden.

### Miniatur-Bausteine erobern und verbilligen auch den Temperaturregler-Markt

Der japanische Lizenznehmer von Fenwal bringt eine neue Generation von vollelektronischen Kleinreglern auf den Markt. Dank integrierter Miniatur-Bausteine können Regler äusserst kompakt und preis-



wert gebaut werden. Die äusseren Abmessungen betragen nur  $72 \times 72 \times 120$  mm und die sieben sich überlappenden Temperaturbereiche erstrecken sich von  $-50^\circ$  bis  $+400^\circ\text{C}$ . Als Reglerfunktion umfasst diese Reglergeneration wahlweise zeitproportional oder Ein/Aus und als Fühler können NTC, Pt 100 oder Thermoelemente verwendet werden. Bachofen zeigt diese Miniatur-Temperaturregler als Messe-Neuheit auf der Ineltec. **Halle 1, Stand 517**

### Carl Maier + Cie AG, Schaffhausen

#### Prozessführungssystem «mores 100»

Das CMC-Regelsystem «mores 100» vereint die Flexibilität eines digitalen Systems mit den Vorteilen der einfachen Systemauslegung mit analogen Einzelreglern. «mores 100» besteht aus einer Zentraleinheit mit festprogrammiertem Einzweck-Rechner, und aus bis zu 64 peripheren Reglereinheiten (Kanälen), die über einen 16-bit-Bus mit der Zentraleinheit verbunden sind.

Jede Reglereinheit bietet den Einstellungs- und Anschlusskomfort eines Einzel-Reglers. So kann der Regelalgorithmus (P - I - D) frei gewählt werden, Sollwert intern/extern, Regelparameter und separate Toleranz-Grenzwerte können eingestellt und der Eingang (= Messwert) und Ausgang (= Stellsignal) wie üblich beschaltet werden. Alle Regeleinheiten «lassen» aber im Multiplexverfahren in der Zentraleinheit «rechnen». In dieser sind alle notwendigen Algorithmen und Rechen-Routinen gespeichert, so z. B.:

- Messwerterfassung und Aufbereitung, wie Linearisierung, Multiplikation/Division etc.
- Regelalgorithmen P, PI, I, PD, PID
- Grenzwert-Test, mit Meldungs- und Alarmauslösung
- Logische Verknüpfungen, Steuerung des Datenverkehrs, etc.

Weil jederzeit alle System-Informationen auf dem 16-bit-Bus potentiell vorliegen, können vermaschte und Kaskaden-Regelkreise ohne externe Verdrahtung, nur durch Setzen entsprechender Schalter in den Reglereinheiten, realisiert werden. Die Sollwerte können überdies abhängig vom Systemzustand automatisch verändert werden, was für Anfahrvorgänge wichtig ist.

«mores 100» kann leicht mit freiprogrammierbaren Steuerungen kombiniert oder an rechnergeführte Gross-Systeme angeschlossen werden.

«mores 100» ist vor allem für den Einsatz in der chemischen, verfahrenstechnischen und Nahrungsmittelindustrie konzipiert. Es ist ab ca. 10 Regel-Kanälen wirtschaftlicher als Systeme aus autonomen Analog-Reglern gleicher Komplexität und hat einen bedeutenden Vorteil: dank der digitalen Signalverarbeitung sind alle Reglerparameter ( $T_n$ ,  $X_p$ ,  $T_v$ ) aller Kanäle über mehrere Dekaden einstellbar, was die Auslegung und Projektierung neuer Systeme stark erleichtert. **Halle 3, Stand 331**

### Bircher AG, Beringen-Schaffhausen

An der diesjährigen Ineltec '77 zeigt die Bircher AG das reichhaltige Fertigungsprogramm ihres Produktbereiches *Apparatebau*.

#### Zeitrelais

Neben dem bewährten und vollständigen Zeitrelais Programm für hohe und höchste Ansprüche zeigt Bircher erstmals an einer Messe seine neuen, für allgemeine Anwendungen in der Industrie, konzipierten Allzweck-Zeitrelais TRA/TRB. Diese zeichnen sich vor allem durch ihren günstigen Preis, ihre optimale Qualität und Störsicherheit, ihre hohe Kontaktleistung sowie durch ihre kleinen Abmessungen aus. Sie sind in 11 polige Relaissockel steckbar. Die Lagerhaltung kann dank der einfachen Programmiermöglichkeit der Zeitbereiche wesentlich vereinfacht werden.

#### Überwachungsrelais

Die vor zwei Jahren neu aufgenommene Überwachungsrelais-Reihe (Strom-, Spannungs-, Drehfeld- und Phasenausfallüberwachungsrelais) wurde neu mit einem Ölleckprüfgerät (TOLK) und einem Ölniveaunkontrollgerät (TONK) erweitert.

#### Druckwellenschalter und Sicherheitssteuerungen

Anlässlich der Ineltec '77 wird eine neue Druckwellenschalter-Reihe dem Fachpublikum vorgestellt. Ihre wichtigsten Merkmale sind Erschütterungsunempfindlichkeit dank einem patentierten Doppelmembransystem und hohe Ansprechempfindlichkeit auf Druck oder Sog von nur 0,5 mbar.

#### Niveausteuergeräte

Das ausgestellte Niveausteuergerät binivo ist ein neuartiges, sehr betriebssicheres Gerät für die Überwachung von Minimal- und Maximalfüllständen in Silos, Bunkern und Behältern. Es eignet sich besonders für die betriebssichere Überwachung von pulverigen, körnigen, flockenförmigen, lufthaltigen und geschäumten Materialien, aber auch für Flüssigkeiten. Das Gerät funktioniert unabhängig von Druck oder Vakuum.

#### Dosierpumpe

Die im Aufbau einfache und betriebssichere, nach dem Schlauchpumpenprinzip ar-

beitende Pumpe dient der Dosierung kleiner Mengen von Flüssigkeiten. Sie eignet sich wegen ihrer gedrängten und robusten Bauweise besonders für Labors sowie für die chemische und pharmazeutische Industrie. **Halle 3, Stand 311**

### Ghielmetti AG, Solothurn

#### Freiprogrammierbare Steuerung Modicon

Die PC's von Modicon werden in der chemischen Industrie erfolgreich zur Steuerung von diskontinuierlichen Prozessen sowie zum Wiegen, Mischen, Verteilen und Berechnen eingesetzt.

Zum bisherigen Produktionsprogramm kommen folgende Neuheiten hinzu, welche an der Ineltec zu sehen sind:

#### Controller 384-A

Das Modell 384-A stellt eine Weiterentwicklung der bekannten Typen 184 und 384 dar. Durch zusätzliche Software hat sich der neue 384-A gerade in der chemischen Industrie besonders beliebt gemacht.

#### Neu sind:

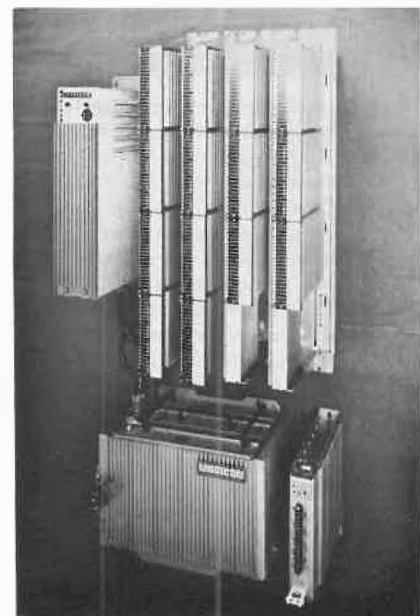
- Sort-Funktionen zum Sortieren von Werten in auf- oder absteigender Reihenfolge.
- Sequencer zum Programmieren von Schrittfolgen.
- 3 PID-Algorithmen zur Bildung von Analogreglern.
- Privileged Register. Register, die speziell vor Zugriff geschützt sind.

*Standard-Funktionen* (wie 184/384): Logik, Zeit- und Zählglieder, Datentransfer, Matrix, Arithmetik: +, -,  $\times$ , :, Drucker usw., die je nur eine Programmlinie beanspruchen.

- Kapazität. Ausbaubar von 32-1024 Ein- und Ausgänge (wie Modell 184/384).

#### Standard-Module für Ein- und Ausgänge:

- Digital: 5 V TTL, 24 V DC, 110 V AC, 220 V AC.



- Analog: 0-10 V, 1-5 V, 4-20 mA u. a.
- Ex: Eingänge 12 V DC.
- Reed-Relais-Ausgänge.
- Zähler bis 30 kHz.
- grösste Störsicherheit durch Potentialtrennung mittels Opto-Koppler.

#### Entfernte Ein- und Ausgänge:

- Zweck: Einsparung von hohen Kabel- und Installationskosten, leicht ausbaubar.
- Aufbau: Satellitensystem.
- Übertragung: Über zweiadriges Datenkabel bis zu Distanzen von 600 m.

#### Modell 1084:

- E/A-Kapazität: ausbaubar von 32 bis 10.240 Ein- und Ausgänge.
- Speicher-Kapazität: ausbaubar von 2-60 K, 16 Bit equivalent Wörter.
- Programmiersprache: Modicon-Leiterdiagramm mit erweitertem Instruktionssatz.
- Wortlänge: 80 Bit.
- Zykluszeit: 20 ms, programmunabhängig dank Multiprocessor.
- Arbeitsweise: bis zu 10 Prozessoren parallel.
- Ein- und Ausgangsmodule: Standardmässig wie bei Modell 184/384.
- Peripheriegeräte: TTY, Matrixprinter, anschliessbar über ASCII-Interface.

Die Textrountinen erlauben Eintasten und Auslesen von alphanumerischen Zeichen für Fehleranalysen, Prozessparameter, Rezepten-Eingaben usw.

#### Bildschirm-Terminal (CRT)

##### Programmierung:

- On Line und Off Line.
- Modicon-Leiterdiagramm oder direkt ab Stromlaufplan durch Multi-Node (Raster von 7 x 10 Kontakten).

##### Bedienung:

- übersichtlich und elegant durch raffinierte Tastenbeschriftung über dem Bildschirm.

##### Suchfunktionen:

- Zum Auffinden von bestimmten Zuständen (z. B. freie Programmlinien).

##### Anschluss an:

- Modelle 184/384/1084 sowie an TTY für Schema-Ausdruck.
- Es sind bis zu 16 Controller gleichzeitig anschliessbar. **Halle 1, Stand 231**

### Rotronic AG, Zürich

An ihrem neuen Standort im Parterre, Halle 24, Stand 141, zeigt die Firma *Rotronic AG* wieder ein grosses Programm an elektronischen Bauteilen, ausgewählten Messgeräten und neu auch EDV-Peripheriegeräten.

#### Speziell erwähnenswert sind:

- Das *Schroff*-Programm an Gehäusen, Schränken und Einschüben, welches seit der letzten Ausstellung um viele Neuheiten erweitert wurde;
- das grosse Steckerprogramm sowie die neuen Wire-Wrapping-Werkzeuge;
- das Drucktasten-Programm, welches u. a. neue Leuchttasten mit LED's, Miniatur-

Tastfelder sowie Print-Schalter für senkrechte Montage umfasst;

- das grosse *Modutec*-Programm an Spannbands-Instrumenten;

- das Digital-Multimeter DM2 sowie die beiden neuen Modelle DM350 und «Minimeter»;

- die neuen Messgeräte wie Oszillographen, Generatoren, Wattmeter, Zähler etc.;

- das Relais-Programm mit neuen Miniatur-Relais und Reed-Relais;

- aus dem Halbleiter-Programm die statischen RAM's von EMM SEMI;

- die grosse Auswahl an Kondensatoren, welche Vielschicht-Kondensatoren, keramische Scheiben-Kondensatoren, Elektrolyt- und Polyester-Kondensatoren umfasst, - die EDV-Peripheriegeräte, wo unter anderem verschiedene Speicher gezeigt werden, sowie Ein- und Ausgabe-Geräte, ein Akustik-Koppler und ein Voice Synthesizer.

Alles in allem ein Ausstellungsprogramm, das jedem Elektroniker eine Fülle von Anregungen bietet. **Halle 24, Stand 141**

### Landis & Gyr Zug AG, Zug

#### Programmierbarer Fernzählapparat *Datagyr FAB*

Anwendungsgebiete: Elektrizitäts-, Wasser-, Gasbetriebe und Industrie.

Der *Datagyr FAB* besteht aus einem Mikrocomputer, den dazugehörigen Speichern sowie den Einschüben für die verschiedenen Funktionen.



Er verarbeitet Impulse von Sendezählern, Zeitimpulse oder -dauersignale. Je nach Anwendung sind folgende Funktionen mit ihren Parametern für beliebige Tarife programmierbar:

- Summen und Summendifferenzen und Saldi
- jedes der max. 32 Eingangssignale kann als positiver oder negativer Impulswert in jedes Total eingehen
- Zeitbefehle von Eingangssignalen oder interner Uhr
- Mittelwerte, schreitende Mittelwerte
- Maxima, und Minima, mit Speichern der zugehörigen Zeit in mehreren Tarifen.

Die Resultate können auf folgende Art ausgegeben werden:

- Digitalanzeige
- Drucker, Schreibmaschine, Magnetbandkassette
- über Interface an Computer oder Fernwirkssysteme
- Impulsausgabe zum Steuern von Fernzählempfängern und Mittelwertdruckern. **Halle 3, Stand 431**

### Orbit Controls AG, Zürich

#### CPU gesteuerter Zähler-Tachometer mit automatischer Bereichswahl

Bei Messapplikationen in Niederfrequenz-Spektren oder Kleingeschwindigkeits-Tachometrie bietet das TIC Meter Model 75 C501 extrem kurze Messzeiten.



Konventionelle Frequenz-Zähler messen eine unbekannte Frequenz als eine Anzahl von Eingangsimpulsen während eines genau definierten Zeitintervalles. Sollen tiefe Frequenzen mit einer grösseren Auflösung gemessen werden, werden die Messzeiten unbrauchbar lang. So ist die Messzeit einer Frequenz von beispielsweise 10 Hz mit vier Dezimalstellen Auflösung 10000 Sekunden, d. h. mehr als 2 3/4 Stunden. Das TIC Meter wird das Messresultat für die gleiche Auflösung innerhalb einer Sekunde liefern.

Bei Messen von Drehzahlen, linearen Geschwindigkeiten, Durchflussmengen, Herzpulsen, Öl-Verbrauch u. v. a. kann die im TIC Meter eingebaute CPU mit «SCALING» Kode-Schaltern so programmiert werden, dass am Display das Resultat direkt in r. p. m., Meter/min, km/h, Liter/sek, Pulse/min usw. dargestellt wird.

Wenn die zu messenden Impulse dem «Single Shot» Eingang zugeführt werden, so kann die Geschwindigkeit eines Fahrzeuges, Projektils, Verschlusses usw. gemessen werden. Mit sehr hoher Genauigkeit kann auch die Länge eines sich bewegenden Gegenstandes, z. B. Fahrzeuges gemessen werden, wobei die Messgenauigkeit völlig unabhängig von der Geschwindigkeit ist.

Die vollelektronische Bereichsautomatik über 9 Dekaden (0.0001 Hz-100 kHz) ermöglicht den Einsatz des TIC Meters in automatischen Mess- und Regel-Systemen. Eine Reihe von Zusatzgeräten wie D-A Wandler, BCD Alarm Einheit, Programm Module, Prescaler- und Batterie-Module eröffnen dem TIC Meter einen sehr breiten Anwendungsbereich. **Halle 26, Stand 473**

### Selectron Lyss AG, Lyss

Am Stand der *Selectron Lyss AG* in der Halle 1 zeigt diese Firma verschiedene bemerkenswerte Neuentwicklungen. So ist ein

programmierbares Zeitrelais ausgestellt, das wesentliche Vorteile zu bieten hat. Ferner sind optoelektronische Annäherungsschalter zu sehen, die berührunglos und ohne Reflektor Materialien aller Art erfassen. Diese Geräte ergänzen sinnvoll die bereits bis anhin lieferbaren induktiven und kapazitiven Annäherungsschalter. Auch unter den steckbaren elektronischen Zeitrelais, die in bezug auf Technik, Form, Farbe und Design bereits zu einem Begriff geworden sind, befinden sich einige Neuentwicklungen, so sind u.a. diese Relais auch in einem neuartigen DIN-Gehäuse erhältlich.

Auf dem Gebiet der Steuerungssysteme zeigt Selectron die neue *Selecontrol* PC 512, die ähnlich wie ein Microcomputer arbeitet, jedoch keine speziellen Computerkenntnisse benötigt, zudem sehr anpassungsfähig und auch preisgünstig ist. Das Ausstellungsprogramm wird abgerundet durch die bereits bewährten Halbleiter-Relais, Schrittmotoren, Drehzahlregler für Gleichstrommotoren und weitere programmierbare Steuerungen.

Halle 1, Stand 213

## Elektro-Gerätebau, Wettingen

### überwachen – steuern – schalten

Für die Lösung spezifischer Steuerungsprobleme zeigt die Firma Elektro-Gerätebau Wettingen ein umfassendes Programm elektronischer Schutz-, Schalt- und Steuergeräte.

Elektronische Zeitrelais sind in 15 verschiedenen Funktionen mit Verzögerungszeiten zwischen 0,1 Sek. bis 30 Std. und in sämtlichen gebräuchlichen Versorgungsspannungen erhältlich. Der Schaltzustand wird mit Leuchtdioden angezeigt. Die Geräte sind steckbar und zeichnen sich durch grosse Betriebssicherheit, industrieprobte Schaltungs-Technik und gute Zeitstabilität aus. Sämtliche Zeitrelais sind spannungs- und temperaturstabilisiert. Dank Grossserienfertigung werden diese SEV geprüften elektronischen Zeitrelais zu erstaunlich günstigen Preisen angeboten.

Die elektronischen Überwachungsrelais messen Gleichspannungen, ein- und dreiphasige Wechselspannungen oder Wechselströme, Frequenzen und Temperaturen. Sie überwachen Überspannungen, Unterspannungen, Überströme, Übertemperaturen, Sicherungen, Phasenwinkel, Spannungsasymmetrien, Frequenzabweichungen, Unterströme und schalten unverzögert oder verzögert über Relais oder Transistoren bei Über- oder Unterschreiten der eingestellten Messwerte. Die Überwachungsrelais schützen Antriebe in Krananlagen, Aufzügen, Rolltreppen, Transportanlagen, Werkzeugmaschinen ebenso wie Heizungen, Pumpwerke, Kühlanlagen, Computer, chemische Anlagen usw. gegen Phasenausfall und Unsymmetrie. Sie verhindern äusserst zuverlässig schwerwiegende Produktionsausfälle und Folgeschäden.

Elektronische Grenzwertmelder überwachen Prozessmesswerte unabhängig von Anzeige- und Registriergeräten. Sie eignen sich zum Signalisieren, Überwachen, Alarmieren, Klassifizieren, Steuern und Regeln. Die am Messestand gezeigten Grenzwertschalter mit ein- bis vier einstellbaren Schaltpunkten sind den Anforderungen der Anwender angepasst und weisen kleine Eingangswiderstände auf.

Messumformer für Spannung, Strom und Temperatur ergänzen das Programm optimal.

Besondere Aufmerksamkeit verdienen die neuen universell anwendbaren digitalen Vorwahlzähler. Durch konsequente Nutzung neuester Technologie wurden optimale Betriebssicherheit und günstige Herstellungskosten erreicht. Die Vorwahlzähler sind für Schalttafeleinbau vorgesehen und haben genormte Abmessungen. Sämtliche Eingänge sind gegen Überspannungen geschützt. Am Ausgang steht neben einem potentialfreien Umschaltkontakt auch ein Transistorausgang zur Verfügung.

Halle 1, Stand 215

## Facit-Addo AG, Bern

Als schweizerische Tochtergesellschaft der weltweiten *Facit* Gruppe, zeigen wir an der bevorstehenden Ineltec 1977 die bekannten Periphergeräte der Marken *Facit*, *Addo* und *Forster*.

Facit präsentiert als Neuheit für den Schweizermarkt den schnellen *Matrixprinter Facit 4540*.

Mit einem völlig neuen Druckkopf erreicht er die Geschwindigkeit eines Zeilendruckers. Die Druckgeschwindigkeit von 250 Z/sec wird durch einen verschleissarmen Druckkopf erreicht, welcher sich auf verschiedene Papierdicken automatisch einstellt. Durch einen speziellen Charakterbuffer ist das Schreiben in beiden Richtungen möglich. Die Schriftart kann dabei 7×9 oder 9×9 Matrix sein. Die Zeilenlänge beträgt dabei max. 155 Zeichen. Verschiedene Schriftarten und Schnittstellen für seriellen (TTY oder V24) oder parallelen Anschluss sind lieferbar.

Als weitere neue Periphergeräte zeigen wir:

- Facit 4031 Lochstreifenleser  
120 Z/sec, vor- und rückwärtslesend
- Facit 4040 Lochstreifenstanzer/Leser Kombi  
bestehend aus dem bewährten Stanzer Facit 4070 und dem Leser Facit 4031
- Facit 4231 Floppy Disk Drive
- Singel oder Dual Version, dank geringen Abmessungen sehr gut zum Einbau geeignet
- Facit 4506 Thermo Printer  
14 Kolonnen alphanumerisch
- Qume Charakter Printer  
mit programmierbarem Serial-Interface für TTY oder V24

sowie die bekannten bisherigen Geräte und deren Zubehöre für die verschiedensten Anwendungen.

Halle 1, Stand 341

## Heraeus Laborgeräte AG, Zürich

Die Heraeus zeigt Ihnen an der Ineltec einen repräsentativen Querschnitt durch ihr Vötsch-Programm. Vötsch, einer der führenden Hersteller von Truhen, Schränken und Grossanlagen zur Simulation aller denkbaren Umweltbedingungen. Von den ausgestellten Geräten möchten wir die folgenden als Neuheiten oder mit technischen Neuerungen und Verbesserungen kurz vorstellen:

*Minitestkammer:* Der kleinste Kälte-/Wärmeschrank von Vötsch mit einem Inhalt von 16 Liter und einem Temperaturbereich von -60°C bis +130°C.

*Quicktestkammer:* Kälte-/Wärmeschrank für Schocktestprüfungen im Temperaturbereich von -70°C bis +180°C und einer Temperaturänderungsgeschwindigkeit von 30°C pro Minute.

*Salznebelkammer:* In 3 verschiedenen Baugrössen können Sie Ihr Prüfgerät auf das Verhalten gegenüber Streusalz, Meeresklima usw. testen, d.h. die Korrosionsbeständigkeit kontrollieren.

*Ozon-Klimaschrank:* Temperatur-/Feuchte-schrank mit Ozon-Regulierung.

*Schadgas-Klimaprüfschrank:* Die Auswirkungen von Schadgasen und Industrieatmosphäre auf Industrieerzeugnisse können auf einfachste Weise geprüft werden.

*Tropic-Klimaprüfschrank:* Er eignet sich besonders für Temperatur- und Klimaprüfungen bei Konstantwerten, speziell für Langzeituntersuchungen.

Wie Sie hier lesen und an der Ineltec sehen können, hat Heraeus mit Vötsch ein vielseitiges und qualitativ hochstehendes Programm von Anlagen zur Umweltsimulation.

Unsere Berater werden Ihnen an unserem Stand die Geräte sehr gerne detaillierter vorstellen.

Halle 26, Stand 161

## Neukom AG, Zürich

Als bemerkenswerte Neuheiten zeigen wir an der diesjährigen Ineltec u.a. den neuen 25-MHz-2-Kanal-Oszillographen von Leader mit doppelter Zeitbasis, bei einer Empfindlichkeit von 5 mV/Teilstrich sowie das Digital Multimeter im Kleinformat mit halbautomatischer Bereichswahl und Drucktastenbedienung. Ein NF-Messplatz vereint fünf Geräte in einem Gehäuse: Oszillograph, NF-Generator, W + F Meter, Abschwächer, Millivoltmeter. Ein Digit Zangen Ampère-Meter mit LCD-Anzeige von Hioki überrascht durch den sehr interessanten Preis. Überdies zeigen wir ein neues Kapazitätsmessgerät mit einem sehr grossen Bereich.

Vielfachmessgeräte mit Analog-Anzeige von Sanwa, z.T. mit sehr hoher Empfindlichkeit, Frequenzzähler von Iwatsu, Schalttafelinstrumente und elektronische Thermometer gehören bereits zum traditionellen Ausstellungs-Sortiment.

Halle 26, Stand 641

**PMA-Elektro AG, Wetzikon***Teflon Fertigprodukte*

Erstmals zeigt die Firma PMA-Elektro AG ein umfassendes Programm von Teflon-Produkten für die Bereiche Elektrotechnik, Apparatebau, Chemie, Labor, Fertigung und Unterhalt.

Im wesentlichen umfasst das Lieferprogramm, hergestellt von der Firma Chemplast USA:

FEP, PTFE, TOF: Schutzschläuche und Schrumpfschläuche zum Abdichten, Isolieren und Schützen. Schrumpfung bis 75%. FEP, PTFE: Folien & Isolierbänder.

PTFE-glasfaserverstärkt: Folien & Bänder. Zitex: Teflon Filter von 2 Micron bis 60 Micron sowie Mikrowellenkabelisolationen.

Chemware: Becher, Hilfswerkzeuge, Hähnen, Überzüge für Laborbedarf.

Elast-O-Flour: Druckleitungen und Zubehör aus Teflon bis 8 atü.

Flourglide: Belagspray aus Teflon.

Halle 23, Stand 467.68

**Minimotor SA, Agno**

Minimotor SA ist spezialisiert auf Herstellung und Vertrieb von hochpräzisen Miniatur-DC-Micromotoren, Reduziergetrie-

ben, AC-/DC-Tachogeneratoren und optoelektronischen Impulsgebern.

*Hochleistungsfähige DC-Micromotoren*

Abmessungen von 12–35 mm Durchmesser in kompakter Bauform. Sieben Grundtypen in mehr als 40 Standardausführungen für Betriebsspannungen von 1.5 bis 48 Volt; Abgabeleistungen bis zu 100 Watt.

Alle Motoren mit eisenlosem Glockenanker mit Schrägwicklung (System Faulhaber) als Rotor; 5-, 7- oder mehrteilige Edelmetallkommutatoren, mehrteilige Metallbürsten; minimale Abmessungen bei optimalem Leistungs/Gewichts-Verhältnis; Linearität zwischen Spannung/Drehzahl und Drehmoment/Strom; äusserst geringe Anlaufspannung, auch nach langem Stillstand; hoher Wirkungsgrad; kleines Massenträgheitsmoment, sehr günstiges Anlaufverhalten – kurze Hochlaufzeitkonstanten.

Halle 23, Stand 583

**Oswald Boll AG, Zollikon***Silicon-Vergussmassen RTV*

Zu den bekannten BOLCO-SEAL Vergussmassen sind 12 neue Typen getreten. Es handelt sich dabei um Siliconkautschukarten in fließfähiger, hochviskoser und spachtelfähiger Konsistenz. Typische Einsatzgebiete sind:



Elektronik: Verguss von Transformatoren, Motoren und Schaltanlagen, Abdichtungs- und Einbettungsmassen von Temperaturfühler, Heizelementen, Beleuchtungskörpern, Kabelendverschlüssen etc.

Elektronik: Einbetten von hochwertigen Bauteilen und Schaltungen.

Formenbau: Herstellung elastischer Formen für niedrig schmelzende Legierungen, Kunststoffe, Giessharze etc.

Halle 25, Stand 525

**Chemie-Wirtschaft****Leichter Rückgang der Beschäftigung in der chemischen Industrie**

Aus den kürzlich vom BIGA (Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit) veröffentlichten Zahlen ist zu entnehmen, dass der Beschäftigungsindex der chemischen Industrie 1976 leicht zurückgegangen ist: – 3,6 Punkte gegenüber dem Vorjahr. Der Gesamtindex hatte im übrigen denselben Punkterückgang zu verzeichnen, wobei allerdings die Prozentsätze unterschiedlich ausfielen: – 2,9% für die chemische Industrie gegen – 3,8% für den Gesamtindex. Gegenüber 1974 ist dieser Unterschied noch ausgeprägter: – 5% für die chemische Industrie und – 11,7% für den schweizerischen Gesamtindex.

Bezogen auf die in der chemischen Industrie beschäftigten Arbeiter, ist der Rückgang gegenüber 1975 relativ gering (– 2,5%); der Vergleich mit den Zahlen 1974 zeigt sogar eine leicht ansteigende Entwicklung (+ 0,5%), während im Gesamtindex für die in der schweizerischen Industrie beschäftigten Arbeiter immer noch eine rückläufige Tendenz festzustellen ist (Vergleich 1976/1975: – 5,1%; Vergleich 1976/1974: – 15,9%). IC

**Joint venture von Sandoz und Rhône-Poulenc**

Im Juli 1976 gaben SANDOZ und RHÔNE-POULENC ihre Absicht bekannt, eine Zusammenlegung der beiderseitigen Tätigkei-

ten auf dem Sektor der Hospitals Supplies (medizinische Geräte) zu prüfen.

Diese Überprüfung ist nunmehr abgeschlossen worden und hat zu positiven Resultaten geführt. Die beiden Unternehmen gründen eine gemeinsame schweizerische Tochtergesellschaft, die Sopamed S. A. in Fribourg, welche alle ihre Aktivitäten auf dem genannten Gebiet zusammenfassen wird. Am Aktienkapital der neuen Firma sind die Sandoz und die Rhône-Poulenc je zur Hälfte beteiligt. Die Sopamed ihrerseits hält das Kapital einer Reihe von Firmen, die in der ganzen Welt unter dem Namen HOSPAL operieren werden.

Die Anstrengungen der HOSPAL werden sich vor allem darauf richten, auf den folgenden Gebieten eine breite Gamme von Produkten für die Ärzteschaft und die Spitäler bereitzustellen:

- künstliche Lungen und Nieren,
- Geräte für die künstliche Ernährung, für Dialyse (Blutwäsche), Beatmung und Anästhesie,
- Kunststoff-Materialien und -Artikel für den medizinischen Gebrauch.

Das neue Unternehmen wird sich in seiner Entwicklung auf die medizinisch-biologische Forschungstradition der beiden Gründerfirmen abstützen. Es wird über beachtliche eigene Forschungsmittel verfügen.

**BASF ging auf 8,50 DM Dividende**

Nach den Dividendenerhöhungen von Hoechst und Bayer, jeweils von 7 DM auf

8 DM pro 50-DM-Aktie, wird das Ludwigshafener Unternehmen seinen Aktionären 8,50 DM zahlen, wie im Jahr 1974. Bei Untersuchung der Bilanzstruktur wird ein bestens gehandhabtes Finanzgebaren sichtbar, erfolgreiche Bemühungen um eine Kostendegression, die Umsatzzahlen vertragen eine sehr gute Kapazitätsauslastung und ausserdem trennte man sich von dem schlechtgehenden (– 13,5 Mio DM) «Musikgeschäft». Mit 23,157 Mrd DM Weltumsatz wurde das hohe Resultat von 1974 = 21,947 Mrd sogar noch übertroffen; 1975 waren es 20,015 Mrd. Die BASF-Gruppe kam auf ein Umsatzvolumen von 20,983 = + 16,1% (18,081 Mrd) und auf ein Ergebnis nach Steuern von 607 (375) Mio DM. Eine Zunahme um 16,7% erzielte mit 9,798 (8,394) Mrd DM die AG, für die nach Steuern ein Gewinn von 356 (273) Mio verbleibt. In die Rücklage wurden 55 Mio DM eingestellt. Die Investitionen betrugen in der Gruppe 1,541 (1,369) Mrd DM = + 10,4%, in der AG 691 (625) Mio DM; die Ausgaben für Forschung und Entwicklung beliefen sich auf 682 Mio DM. Weniger zufrieden ist die Gesellschaft mit der Entwicklung im laufenden Geschäftsjahr. Zwar erbrachte der Gruppenumsatz ungefähr die veranschlagte Höhe von + 6,2% auf 5,536 Mrd DM, die AG-Zahlen liessen jedoch zu wünschen übrig; + 4,1% = 2,620 Mrd DM. Der Gewinnanstieg zeigt bisher nur 1,8% (231 Mio DM). Die Impulse kamen vornehmlich aus dem Inland, das mit + 4,6% 1,204 Mrd

DM zum AG-Umsatz beisteuerte. Das Ausland war mit 1,416 Mrd oder +3,7% Zunahme beteiligt. R.S.

### Bayer erzielte 17,7% Umsatzplus

Der Leverkusener Chemiekonzern konnte 1976 seinen weltweiten Umsatz auf 20,888 Mrd DM steigern. 68% = 14,225 Mrd erbrachte das Auslandsgeschäft unter kräftigem Beitrag der US-Töchter. Für die AG stellt sich der Umsatz auf 9,655 (7,955) Mrd DM = +21,4%, an dem das Inland mit 4,003 (3,242) Mrd DM oder einer Zunahme um +23,5% beteiligt ist, das Ausland mit 5,652 (4,713) Mrd DM oder +19,9%. Der Gewinn nach Steuern beträgt 377 Mio = +26,9%, der Bilanzgewinn 323 Mio DM, aus dem die von 7 auf 8 DM angehobene Dividende gezahlt wird. Für Investitionen wurden weltweit 1,652 (1,903) Mrd DM ausgegeben, in der AG 633 (685) Mio Forschung und Entwicklung erhielten 560 (511) Mio DM; im Weltbereich beträgt die Zahl 875 (803) Mio DM. Sparsamkeit wurde im Berichtsjahr grossgeschrieben. Der verlustreiche Faser-Sektor (70 Mio bei der Bayer-Beteiligung Faserwerke Hüls) und die Schwierigkeiten mit

Metzeler (130 Mio DM Manko) nagten erheblich am Gesamtergebnis. Das wird sich auch wenig im laufenden Geschäftsjahr ändern, das deswegen grösster Kraftanstrengungen bedürfe. Zukunftssorgen bereite die Entwicklung im Bereich der Pharmaka, wo anhaltender Preisstopp im Ausland und ähnlich tendierende Massnahmen im Inland – unter starken Angriffen auf die Arzneimittel-Hersteller – keine Kostendeckung zuliesse. Über kurz oder lang müsste sich dies auf die Forschung auswirken, eine Entwicklung, die der menschlichen Gesellschaft nur zum Schaden gereiche. R.S.

### Hoechst erreichte 23,5 Mrd DM Weltumsatz

Diese Zahl für 1976 bedeutet eine Plus gegenüber 1975 von 13% im Weltgeschäft der Hoechst AG, die für den Konzern +13% Zunahme auf 12,92 Mrd DM, für die AG 4,779 Mrd = +12% ausweist. In der Gewinnzone (nach Steuern) stehen jeweils 580 (1975: 291) Mio, 439 (234) Mio und 368 (238) Mio DM. In die freie Rücklage der AG flossen 111 Mio DM. Aus dem Bilanz-

gewinn von rund 287 Mio wird die Ausschüttung der von 7 auf 8 DM erhöhten Dividende pro 50-DM-Aktie bestritten.

Die Schwerpunkte der Auslandsinvestitionen (Welt: 1,861 Mrd DM) lagen im Ausland in der EG, in den Vereinigten Staaten und in Brasilien. Der bisherige Einsatz überhaupt zahlte sich in gut gedeihenden Tochtergesellschaften aus, vornehmlich in den USA. Für den Forschungsbereich hielt die Gesellschaft weltweit 966 Mio DM bereit; 1975 waren es 930 Mio. Den grössten Anteil veranlagte der Pharmabereich mit 40%. Der Personalaufwand für 182.950 Mitarbeiter des Weltunternehmens stieg auf 6,281 Mrd DM, im Konzern auf 3,621 (88.835 Personen), in der AG auf 2,576 Mrd DM (64.860).

Mit überdurchschnittlichen Zuwachsraten konnten Farbstoffe und ihre Vorprodukte aufwarten, Kunststoffe und Wachse, Fasern und Faservorprodukte sowie die Reproduktionstechnik.

Im laufenden Geschäftsjahr konnte der umsatzstarke Monat März das insgesamt unerwartet schlechte Resultat der ersten 8 Wochen keinesfalls ausgleichen. Um das erhoffte Umsatzplus von 7% zu erreichen, wird es grösster Bemühungen bedürfen. R.S.

### Generalversammlung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG

Unter dem Vorsitz von *Adolf W. Jann*, Präsident des Verwaltungsrates, fand am 22. Juni die Generalversammlung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG statt. 67 Aktionäre vertraten insgesamt 13.150 Aktien oder 82,2% des Kapitals. Die Regularien wurden einstimmig genehmigt. Der Verwaltung wurde Entlastung erteilt. Es gelangte eine unveränderte Dividende von 550 Franken je Aktie und Genussschein zur Ausschüttung.

In seiner Präsidialadresse kam Dr. Jann auf Probleme der pharmazeutischen Industrie zu sprechen. Regierungen und Öffentlichkeit hätten sich in den letzten Jahren ein Bild von dieser Branche zurechtgelegt, das in keiner Weise mehr den Tatsachen entspreche. Man sehe in der pharmazeutischen Industrie vor allem eine fette Milchkuh, deren scheinbare Übergewinne ausreichen, um die *ausser Kontrolle geratenen Gesundheitsbudgets* zu sanieren. Die Abschöpfung der angeblich auf Kosten der Kranken und der Sozialversicherungen erzielten sogenannten Monopolgewinne wäre nach Meinung vieler geradezu ein sozialpolitisches Postulat erster Dringlichkeit.

Man müsse sich aber davon Rechenschaft ablegen, dass die *Pharma-Niederlassungen* der meisten forschenden Unternehmen in einer ganzen Anzahl wichtiger Industrieländer heute schon defizitär seien. Dies gelte namentlich für Belgien, Frankreich und Italien. In anderen wichtigen Märkten, so etwa in der Bundesrepublik Deutschland und in den Vereinigten Staaten, würden zwar noch immer befriedigende Erträge er-

zielt, aber sie seien *eindeutig rückläufig*, und auch die Umsätze hätten stagnierende Tendenz. Dasselbe gelte für die Schweiz. Wenn man ferner bedenke, dass immer höhere Anforderungen mit Bezug auf Sicherheit und Qualität der Produkte sowie Forderungen auf Dezentralisierung der Fabrikation und Errichtung neuer Forschungsstätten erhoben würden, so sei schwer einzusehen, wie die Rechnung schliesslich noch aufgehen solle. Der Redner betonte, es liege ihm fern, schwarz zu malen, er plädiere lediglich für eine *realistische* Betrachtung der Sachlage und warne vor dem Trugbild einer schwerreichen Industrie, der die Folgen einer opportunistischen Gesundheits- und Sozialpolitik unbedenklich angelastet werden können.

Zum Chemieunfall in Seveso hatte Dr. Jann Präzisierungen anzubringen. Er hielt dabei mit Nachdruck fest, dass Roche die Tragweite des Ereignisses in Oberitalien genau kenne und dass niemals beabsichtigt gewesen sei, die Dinge herunterzuspielen. Gerade der Ernst der Situation fordere aber dringend eine *realistische* Betrachtung. Nachdem nun die Hauptsorge, diejenige um die *gesundheitlichen* Folgen der Fehlreaktion, etwas leichter geworden sei, könne man sich um so energischer der Bewältigung der ökologischen und wirtschaftlichen Folgen des Unfalls zuwenden.

Die Normalisierung des Lebens in den betroffenen Gemeinden zu erreichen sei leider nicht nur ein technisches und wirtschaftliches, sondern auch ein politisches Problem. Es sei unter den gegebenen Verhältnissen unvermeidlich, dass sich auch politische Gruppierungen des Falles bemächtigt haben und ihn *für ihre Ziele auszunützen*

suchen. Selbst ein Teil der wissenschaftlichen Experten sei stark politisch motiviert. Das erschwere und verzögere die Rehabilitationsmassnahmen in schwer erträglicher Weise. Der Präsident erneuerte an dieser Stelle die Erklärung, dass Roche für die verursachten materiellen Schäden aufkommen werde. Roche sei bereit, zu einer *fairen* Abschätzung der Schadenssumme Hand zu bieten, *grenzenlos* dürften allerdings die Forderungen nicht sein.

Mit dem Geschäftsverlauf der ersten fünf Monate sei Roche zufrieden. Sie hätten im Vergleich zur entsprechenden Vorjahresperiode einen Umsatzzuwachs von gut 11% gebracht. Weltweit gesehen habe die Sparte *Pharmazeutika* ihre Position gehalten. Selbst in Schweizerfranken umgerechnet hätten die Verkäufe leicht zugenommen. Die im letzten Jahre aufgetretene starke Nachfragesteigerung der *Feinchemikalien* habe, eigentlich entgegen den Erwartungen, bisher unverändert angehalten. Etwas weniger ausgeprägt sei die Umsatzzunahme bei den *Riechstoffen und Aromen*. Alles in allem aber dürfe sie als befriedigend bezeichnet werden. Bei den jungen Sparten hätten die *medizinischen Apparate* einen sehr guten Jahresbeginn. Die *Diagnostika* mussten einen temporären Rückschlag hinnehmen und die *Agrochemikalien* entwickelten sich langsam, aber stetig aufwärts. Zum Schluss verabschiedete Dr. Jann mit bestem Dank für die geleisteten Dienste *Etienne Junod*, Mitglied der Generaldirektion, der sich auf Ende dieses Monats in Pension begibt. Er ist vor fast einem Vierteljahrhundert in die Dienste von Roche getreten und 1958 zum Mitglied der Generaldirektion ernannt worden. NZZ

# Forschung, Wissenschaft

## Computerunterstützte Spektreninterpretation für die Strukturaufklärung organischer Verbindungen \*

J. T. Clerc \*\*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule

### Abstract

Three different methodical approaches to the computer aided interpretation of spectra are reviewed, namely artificial intelligence, pattern recognition, and library search. Design considerations for a generalised library search system are given.

### 1. Einleitung

Spektroskopische Methoden sind heute zu einem wichtigen Werkzeug in der Hand des Analytikers geworden, das er insbesondere für die Identifikation und Strukturaufklärung organischer Verbindungen routinemässig einsetzt. Dies trifft insbesondere für die Infrarot-Spektroskopie, die Spektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich, für die Kernresonanzspektroskopie sowie für die Massenspektroskopie zu, auf die sich die folgenden Betrachtungen im wesentlichen beschränken. Bei der Registrierung und Aufarbeitung spektroskopischer Daten ist der Einsatz von Computern in manchen Anwendungsfällen bereits zur Selbstverständlichkeit geworden [1–3]. Im Gegensatz dazu haben computerunterstützte Interpretationsmethoden noch nicht jenen Reifegrad erreicht, der für einen allgemeinen Einsatz in der Praxis Voraussetzung wäre. In der vorliegenden Arbeit soll die grundsätzliche Problematik der computerunterstützten Spektreninterpretation kurz umrissen und über einen Lösungsweg berichtet werden, der seine Feuerprobe im praktischen Einsatz bereits einigermassen erfolgreich bestanden hat.

### 2. Systemanalyse

Jede Automatisierung muss notwendigerweise mit einer Analyse des zu bearbeitenden Systems beginnen. Dementsprechend soll auch hier zum mindesten im Ansatz eine Systemanalyse des Gesamtprozesses durchgeführt werden. Bei der Aufnahme eines Spektrums einer chemischen Verbindung wird die in der Struktur der Probe enthaltene Information durch das Spektrometer in die spektroskopischen Daten umgesetzt. Wir können also die spektroskopischen Daten sozusagen als «verschlüsselte Struktur» einer Verbindung auffassen. Um aus den spektroskopischen Daten

einer Verbindung ihre Struktur zurückzugewinnen, müssen wir demnach lediglich die Codierungsregeln in umgekehrter Richtung anwenden, die Spektren also decodieren. Der Umsetzung dieser Betrachtungsweise in die Praxis stehen nun allerdings einige wesentliche Hindernisse entgegen. Einmal ist die Umformung der Struktur in spektroskopische Daten immer mit einem gewissen Informationsverlust verbunden, so dass die spektroskopischen Daten die ursprüngliche Struktur nicht mehr eindeutig und in allen Einzelheiten beschreiben. Im weiteren basieren unsere Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Struktur und spektroskopischen Daten auf stark vereinfachten Modellvorstellungen, die die Realität meist nur unvollkommen beschreiben. Sie sind in erster Linie dazu geeignet, aus Teilstrukturen Teilspektren vorauszuberechnen und liefern dabei im Regelfall eindeutige Resultate mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit. In der umgekehrten Richtung angewendet sind die Resultate jedoch oft nicht eindeutig, indem mit einem gegebenen Satz spektroskopischer Daten im allgemeinen mehrere unterschiedliche Teilstrukturen vereinbar sind. Dementsprechend geht der Analytiker bei der semiempirischen Interpretation von Spektren zur Identifikation und Strukturbestimmung organischer Verbindungen [4] im allgemeinen so vor, dass er vorerst aufgrund recht allgemeiner Korrelationsregeln einen Satz von solchen Strukturelementen zusammenstellt, deren Anwesenheit durch die spektroskopischen Daten weitgehend gesichert ist. Aus diesen Teilstrukturen baut er sich dann einen plausiblen Vorschlag für die Struktur der Unbekannten auf. Für diese Struktur werden dann die spektroskopischen Daten vorausgesagt, sei es durch Anwendung exakter Berechnungen, aufgrund von vereinfachten Modellvorstellungen oder mit Hilfe von Referenzdaten. Die vorausgesagten Daten werden nun mit den gemessenen verglichen. Ist die Übereinstimmung gut, so wird angenommen, dass die vorgeschlagene Struktur der tatsächlichen entspricht. Andernfalls wird der Strukturvorschlag in geeigneter Weise modifiziert. Dann werden die Erwartungswerte für den neuen Strukturvorschlag bestimmt und erneut mit den Messwerten verglichen. Dieser iterative Prozess läuft nun so lange ab, bis keine weiteren brauchbaren Strukturvorschläge mehr gefunden werden. Selbstverständlich wird sich der praktische Analytiker dabei nicht auf die

\* Nach einem anlässlich der Herbsttagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Genf, 8. bis 9. Oktober 1976, gehaltenen Vortrag.

\*\* PD Dr. J. T. Clerc, Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Universitätsstrasse 16, CH-8006 Zürich

ausschliessliche Verwendung spektroskopischer Kriterien beschränken, sondern alle ihm zur Verfügung stehende Information über die unbekannte Probe zur Problemlösung beziehen.

### 3. Algorithmische Methoden

Der naheliegendste Ansatz zur Automatisierung der Spektreninterpretation besteht in der vollen Automatisierung aller in der Systemanalyse genannten Teilschritte. In entsprechenden Computerprogrammen werden die Denk- und Entscheidungsprozesse eines menschlichen Analytikers nachvollzogen, der Analytiker also sozusagen auf dem Computer simuliert. Solche Programme werden dementsprechend oft mit der Etikette «Artificial Intelligence» versehen.

Es sind einige Programme bekannt geworden, die die automatische Spektreninterpretation in dieser Weise zu realisieren versuchen, wobei den verschiedenen Teilschritten oft recht unterschiedliches Gewicht beigemessen wird [5-8].

Die bei diesen Verfahren auftretenden Probleme sind jedoch teilweise so komplex, dass für die Praxis brauchbare Systeme in der überschaubaren Zukunft nicht zu erwarten sind. Insbesondere sind die heutigen Verfahren zur Speicherung und Manipulation chemischer Strukturen [9] noch viel zu schwerfällig und zu teuer für einen sinnvollen Einsatz in diesem Problembereich. Ebenso bereitet die streng algorithmische Formulierung spektroskopischer Interpretationsregeln einigermaßen allgemeiner Gültigkeit heute noch unüberwindliche Schwierigkeiten. Solche Programme zur vollautomatischen Spektreninterpretation sind daher im wesentlichen auf Stoffklassen beschränkt geblieben, die ein besonders einfaches und leicht genau voraussagbares spektroskopisches Verhalten zeigen. Dies sind aber genau jene Stoffklassen, bei denen die Strukturanalyse mit spektroskopischen Methoden einfach, oft sogar trivial wird. Dementsprechend bieten die heute verfügbaren algorithmischen Programme zur automatischen Spektreninterpretation keinen nennenswerten Nutzen für die Praxis. Es ist aber mit Sicherheit falsch, sie als intellektuelle Spielerei abzutun. Die Entwicklung solcher Programme hat nicht nur auf dem Gebiet der semiempirischen Spektreninterpretation viel zum besseren Verständnis der Probleme beigetragen, sondern hat auch die Entwicklung auf anderen Gebieten wesentlich und positiv beeinflusst.

### 4. «Pattern Recognition» und verwandte Methoden

Unter den (oft unpräzise verwendeten) Überbegriff «Pattern Recognition» werden gemeinhin solche computerunterstützten Interpretationsmethoden zusammengefasst, bei denen eine unbekannte Verbindung aufgrund ihrer spektroskopischen Daten mit Hilfe eines Algorithmus vorgegebener Struktur einer von zwei disjunkten Klassen zugeordnet wird. Die Umformung der spektroskopischen Daten zur Verarbeitung

durch den Klassierungs-Algorithmus wie auch die eigentliche Klassierung erfolgen dabei weitgehend ohne Einsicht in die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Spektrenregistrierung, aber auch unbelastet durch Spekulationen und/oder übervereinfachende Modellvorstellungen. Vielmehr werden statistische Kriterien zum Aufbau einer Entscheidungsregel herangezogen. Man geht dabei von einem Satz von Spektren bekannter Struktur aus, der aufgrund des zu unterscheidenden Merkmals (z.B. An- bzw. Abwesenheit einer vorgegebenen Teilstruktur) in zwei disjunkte Teilmengen aufgeteilt wird. Mit Hilfe dieser Spektren werden nun die Parameter des (seiner Form nach willkürlich festgelegten) Entscheidungs-Algorithmus für beste Wiedererkennung optimiert. Neben klassischen Optimierungsverfahren [10] werden dabei oft iterative Programme eingesetzt, bei denen die Optimierung strukturell einem Lernprozess entspricht [11]. Die Implementation eines solchen Programms wird dementsprechend als «Lernmaschine» [12] bezeichnet. Den Satz von Spektren bekannter Klassenzugehörigkeit, der dem Optimierungsprozess zugrunde liegt, nennt man dann den Trainings-Satz. Die Funktionsweise einer einfachen Lernmaschine soll im folgenden kurz dargestellt werden.

Die Trainings-Spektren müssen vorerst in eine für die Bearbeitung durch die Lernmaschine geeignete Form gebracht werden. Dazu werden sie durch eine Serie von Merkmalen (Messgrößen) beschrieben. Es kann sich dabei zum Beispiel um Peakpositionen, Peakintensitäten oder Peakbreiten handeln. Auch komplexere Merkmale wie Anzahl Peaks, Verteilung der Peaks innerhalb des betrachteten Spektralbereichs u.a. sind ohne weiteres denkbar. Wesentlich ist einzig, dass sich die gewählten Merkmale als einfache Zahl angeben lassen. Als nächstes muss eine Entscheidungsregel formuliert werden. Diese Entscheidungsregel ist nichts anderes als eine Rechenvorschrift, die auf die gewählten Merkmale angewendet wird. Das Resultat dieser Rechnung soll anzeigen, zu welcher der beiden Klassen das bearbeitete Spektrum gehört. Eine mögliche Entscheidungsregel könnte beispielsweise die gewichtete Summe aller Merkmale berechnen und das Vorzeichen dieser Summe mit den beiden Klassen korrelieren. Die bei der Summierung verwendeten Gewichte der einzelnen Merkmale bilden dabei den zu optimierenden Parameter-Satz.

Die gewählte Entscheidungsregel wird nun, beginnend mit einem frei gewählten Satz von Werten für die Parameter, der Reihe nach auf alle Spektren des Trainings-Satzes angewendet. Immer dann, wenn ein Spektrum falsch klassiert wird, werden die Parameter der Entscheidungsregel in geeigneter Weise so verändert, dass eine erneute Klassierung nun das korrekte Resultat liefert. Dieser «Lernprozess mit negativer Rückkopplung» läuft nun so lange ab, bis alle Trainings-Spektren richtig klassiert werden oder wird nach einer bestimmten Zeitspanne abgebrochen. Ob und gegebenenfalls

wie schnell dieses Verfahren konvergiert, hängt in hohem Masse von der Art des Korrekturverfahrens für den Parametersatz ab. Betrachtungen darüber würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Von der resultierenden Entscheidungsregel erwartet man nun, dass sie Spektren unbekannter Verbindungen mit einer Sicherheit klassiert, die der Wiedererkennungsrate bei den Trainings-Spektren nahe kommt. In der Praxis werden solche Erwartungen in den meisten Fällen allerdings nicht erfüllt. Dafür ist in erster Linie die im folgenden gegebene Ursache massgebend.

Der verwendete Satz von Trainings-Spektren muss für den Bereich der späteren praktischen Anwendung repräsentativ sein. Dementsprechend muss er eine repräsentative Stichprobe solcher Verbindungen enthalten, die das interessierende Strukturmerkmal aufweisen, also zur Ja-Klasse gehören. Dies kann mit entsprechendem Aufwand meist realisiert werden. Andererseits muss aber auch die Nein-Klasse, also der Satz jener Trainings-Verbindungen, die das interessierende Strukturmerkmal nicht enthalten, repräsentativ sein. In dieser Teilmenge muss also der gesamte Bereich der organischen Chemie angemessen vertreten sein. Eine einiger-massen repräsentative Stichprobe bedingt daher eine sehr grosse Zahl von Nein-Spektren, so dass der Trainings-Satz im Regelfall durch die Nein-Spektren dominiert wird. Der Lernvorgang wird sich dann vorwiegend an diesen Spektren orientieren, so dass die resultierende Entscheidungsregel zwar die Nein-Spektren mit einiger-massen brauchbarer Sicherheit erkennen, für die Ja-Spektren aber weitgehend erratische Resultate liefern wird. Um das zu vermeiden, muss entweder die Zahl der Ja-Spektren drastisch erhöht oder die Zahl der Nein-Spektren limitiert werden. Wenn die erstgenannte Lösung nicht schon daran scheitert, dass nicht genügend geeignete Ja-Spektren zugänglich sind, so resultiert ein so umfangreicher Trainings-Satz, dass beim heutigen Stand der Technik eine Verarbeitung durch iterative Lernmaschinen des beschriebenen Typs aus wirtschaftlichen Gründen nicht vertretbar ist. Im anderen Fall ist es äusserst schwierig wenn nicht gar unmöglich, die Forderung nach einer repräsentativen Stichprobe zu erfüllen. Die mit einem nicht repräsentativen Trainings-Satz erhaltenen Resultate sind für die Praxis aber meist wenig relevant. Es ist zwar üblich, vor Beginn der eigentlichen Lernphase einen Teil der Spektren aus dem Trainings-Satz auszuschneiden und die gefundene Entscheidungsregel an diesen Spektren zu überprüfen. Die dabei erhaltenen Resultate sagen aber wenig aus über die echte Zuverlässigkeit der Entscheidungsregel, da der Satz der Test-Spektren offensichtlich in genau gleicher Weise voreingenommen und unausgeglichen ist wie der Trainings-Satz.

Aus den genannten Gründen sind Entwicklung und praktischer Einsatz von Entscheidungsmaschinen des beschriebenen Typs heute eigentlich nur dann sinnvoll, wenn die Vielfalt der Typen der zu klassierenden Objekte nicht zu gross ist. Das Arbeitsgebiet muss also

klar abgegrenzt und in seiner inneren Struktur gut bekannt sein.

Einblick in die innere Struktur einer Menge von Objekten kann man mit den Methoden der «Cluster Analysis» erhalten [13, 14]. Im Gegensatz zu «Pattern Recognition», wo Gruppen von Objekten mit bestimmten vorgegebenen Eigenschaften gegeneinander abgegrenzt werden, sucht man hier nach Gruppen von Objekten, die sich leicht gegeneinander abgrenzen lassen und versucht nachher die einer solchen Gruppe gemeinsamen Eigenschaften zu bestimmen. Diese Arbeitsweise gewährleistet zwar leistungsfähige und zuverlässige Entscheidungsregeln für «natürliche» Klassen, die so gefundene «natürliche» Klasseneinteilung ist aber nur in seltenen Glücksfällen problembezogen und damit für praktische Anwendungen brauchbar.

Die im grossen und ganzen recht unbefriedigenden Resultate, die im Bereich der analytischen Chemie mit den genannten Methoden erhalten wurden, dürfen aber nicht darüber hinwegtäuschen, dass diesen Methoden ein enormes Entwicklungspotential innewohnt. Die zur Identifikation und Strukturaufklärung organischer Verbindungen notwendige Information ist in den spektroskopischen Daten zweifellos vorhanden, das beweist schon die Interpretierbarkeit der Spektren durch den geübten Analytiker. Was hingegen fehlt sind Kenntnisse darüber, wo diese Information in den Spektren zu finden ist, wie man sie extrahiert und in numerische Form bringt, und auf welche Weise man sie im Computer darstellt und manipuliert. Für Untersuchungen in dieser Richtung sind umfangreiche Sammlungen von spektroskopischen Daten in computerlesbarer Form eine unabdingbare Voraussetzung. Dabei ist es wesentlich, dass diese Sammlungen die gesamte Information der Spektren enthalten, dass also nicht schon bei der Registrierung eine Vorauswahl getroffen wird, bei der ein wesentlicher Teil der Information unwiederbringlich verloren geht. Der Aufbau und vor allem auch der Unterhalt solcher Sammlungen ist äusserst zeit- und arbeitsintensiv und stellt eine Reihe nicht trivialer Probleme, die heute noch nicht zufriedenstellend gelöst sind [9, 15, 16, 20]. Dementsprechend fehlt heute die Basis für seriöse, grundlegende Untersuchungen über die Anwendbarkeit von «Pattern Recognition» und ähnlichen Methoden im Bereich der computerunterstützten Spektreninterpretation noch weitgehend. Mit den enormen Fortschritten im Bereich der Laborautomation sind aber in den letzten Jahren zum mindesten die technischen Voraussetzungen für den Aufbau geeigneter Datensammlungen erfüllt worden, so dass in der überschaubaren Zukunft mit wesentlichen Fortschritten gerechnet werden darf.

##### 5. Bibliotheks-Such-Verfahren

Dieses altbewährte und in der Praxis gut eingeführte Verfahren stützt sich auf den direkten Vergleich der Spektren einer unbekanntem Verbindung mit Referenz-

spektren. Man hofft dabei, in der Referenzspektrensammlung auf einen Spektrensatz zu stossen, der mit den Spektren der Unbekannten identisch ist. Dann wird man vermuten, dass die Struktur der Probe mit der Struktur der Referenzverbindung identisch ist. Der Aufwand für die manuelle Verarbeitung grösserer Sammlungen von Referenzspektren wird sehr bald unzumutbar. Wenn aber sowohl die Referenzdaten wie auch die Daten der Unbekannten in maschinenlesbarer Form vorliegen, kann das Durchsuchen der Sammlung und der Vergleich der Spektren einem Computer überbunden werden. Die Maschine wird dann alle Referenzspektren der Reihe nach durchgehen und mit den Daten der Unbekannten vergleichen. Falls sie dabei für einen Referenzspektrensatz perfekte Übereinstimmung findet, wird sie die entsprechende Struktur ausgeben und dem Benutzer mitteilen, dass das Problem gelöst sei.

In der Praxis sind die Verhältnisse allerdings wesentlich komplizierter. Einmal muss man auch bei identischer Struktur zweier Proben mit manchmal beträchtlichen Unterschieden in den spektroskopischen Daten rechnen, insbesondere wenn bei der Registrierung der Spektren nicht sämtliche apparativen Parameter peinlich genau konstant gehalten wurden und wenn die Probenvorbereitung nicht für beide Proben in exakt genau gleicher Weise erfolgte. Diese beiden Vorbedingungen lassen sich in der Praxis auch bei Spektrensammlungen bescheidenen Umfangs nicht erfüllen, so dass immer Abweichungen auftreten werden. Eine Spektrenvergleichsmaschine muss dementsprechend beim Vergleich spektroskopischer Daten eine gewisse Toleranz walten lassen. Sie darf sich nicht stur auf totale Übereinstimmung sämtlicher Einzeldaten festlegen, sondern muss durch technische Artefakte bedingte Abweichungen unberücksichtigt lassen.

Ein weiteres grundsätzliches Problem ergibt sich daraus, dass die Annahme, in der Sammlung seien die Spektren einer mit der Probe identischen Referenzverbindung vorhanden, offensichtlich oft nicht zutrifft. Ein primitives Bibliotheks-Such-System kann dann natürlich keine brauchbare Antwort liefern, ausser der eher trivialen Feststellung, dass die Spektren der unbekannt Probe in der Sammlung nicht registriert seien. Man wird dementsprechend danach trachten, den Vergleich der Spektren so durchzuführen, dass auch solche Referenzverbindungen erkannt werden, die in ihrer Struktur wenigstens teilweise mit der Probe übereinstimmen. Die Vergleichsmaschine soll also auch strukturelle Ähnlichkeiten erkennen. Das Resultat einer Suche wird dann aus einer Liste jener Referenzverbindungen bestehen, die eine der Unbekannten ähnliche Struktur aufweisen, wobei die Eintragungen in dieser Liste zweckmässig nach absteigendem Ähnlichkeitsgrad geordnet werden.

Ein verfeinertes Bibliotheks-Such-System muss also drei Voraussetzungen erfüllen. Es soll gegenüber technischen Artefakten unempfindlich sein, es soll aufgrund

spektroskopischer Daten strukturelle Ähnlichkeiten erkennen, und es soll den Grad dieser Ähnlichkeit quantitativ bewerten. Dazu kommt die selbstverständliche Forderung, dass sich der Aufwand für Aufbau, Unterhalt und Betrieb in einem wirtschaftlich sinnvollen Rahmen halten lässt.

Die beiden erstgenannten Forderungen legen fest, was für Einzeldaten zum Vergleich herangezogen werden sollen. Es muss sich um solche Grössen handeln, die in Verbindungen identischer Struktur konstant bleiben, also durch die Art der Probenvorbereitung und durch instrumentelle Parameter weitgehend unbeeinflusst bleiben. Solche Grössen sind relativ einfach zu finden. Im weiteren sollen sie bei veränderter Struktur wesentlich andere Werte annehmen, also strukturempfindlich sein. Auch diese Forderung kann üblicherweise leicht erfüllt werden. Schliesslich sollen die ausgewählten Grössen aber nur geringe Unterschiede aufweisen, wenn zwei Verbindungen ähnlicher Struktur verglichen werden. Diese dritte Forderung nun ist keineswegs trivial. Sie lässt sich im Regelfall nur damit erfüllen, dass man zur Beschreibung der Spektren solche Grössen auswählt, die weniger den exakten Wert eines spektroskopischen Parameters wiedergeben, sondern eher den allgemeinen Habitus des Spektrums beschreiben. So sind beispielsweise in der Massenspektrometrie genaue Intensitätsangaben für Peaks bei einzelnen ausgewählten Massenzahlen in dieser Hinsicht recht ungünstig. Vorzuziehen sind eher Grössen, die beispielsweise den allgemeinen Verlauf des Totalionenstroms in Funktion des Massenbereichs oder die relativen Intensitäten von Ionenserien beschreiben [17, 18]. Auch in der  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie wird man sich weniger an exakten Werten für die chemische Verschiebung orientieren, sondern ein Spektrum viel eher durch die relative Anzahl von Signalen in verschiedenen Spektralbereichen oder durch das Protonen/Kohlenstoff-Verhältnis beschreiben, wie es sich aus dem «off resonance»-entkoppelten Spektrum leicht erhalten lässt [19].

Spektroskopische Parameter dieser Art sind zwar wenig selektiv, wenn es darum geht, eine chemische Verbindung möglichst eindeutig zu identifizieren, hingegen sind sie hervorragend geeignet, um Verbindungen ähnlicher Struktur (Homologe, Verbindungen mit gleichem Gerüst, Derivate, etc.) in einer Spektrensammlung aufzufinden. Beste Resultate sind dann zu erwarten, wenn sich der Spektrenvergleich sowohl auf Merkmale der beschriebenen Art wie auch auf spezifische, mehr selektive Merkmale abstützt, wobei den letztgenannten Merkmalen aber weniger Gewicht zukommt. Von einer ausgewogenen bewerteten Auswahl von Merkmalen beider Typen darf man erwarten, dass die unspezifischen, relativ hoch bewerteten Merkmale die Referenzverbindungen unähnlicher Struktur stark diskriminieren, so dass mehr oder weniger zufällige Übereinstimmungen in spezifischen Merkmalen nicht zum Tragen kommen. Innerhalb einer Gruppe von Refe-

renzverbindungen ähnlichen Typs sind jedoch die Korrelationen zwischen Strukturelementen und klassischen spektroskopischen Parametern recht zuverlässig. Zur Festlegung der endgültigen Rangfolge der Referenzspektren sind demnach auf Einzeldaten basierende Merkmale gut geeignet.

Ein Bibliotheks-Such-System, das den Spektrenvergleich in der oben skizzierten Art durchführt, wird demzufolge auch dann brauchbare Resultate liefern, wenn keine mit der Unbekannten identische Referenzverbindung in der Sammlung vorhanden ist. In diesem Fall werden strukturell ähnliche Referenzverbindungen ausgegeben. Zudem weisen Systeme dieser Art ein erstaunlich hohes Mass an Toleranz gegenüber menschlichen Fehlern und Irrtümern auf, da sich diese im Regelfall kaum auf den allgemeinen Spektrahabitus auswirken und damit die hoch bewerteten Vergleichsmerkmale wenig stören [20].

Eine grundsätzliche Beschränkung der Leistungsfähigkeit jedes Bibliotheks-Such-Systems liegt darin, dass auch das raffinierteste Vergleichsverfahren keine strukturell der Unbekannten ähnliche Referenz auffinden und ausgeben kann, wenn keine solche Referenzverbindung in der Spektrensammlung vorhanden ist. Umfangreiche und vor allem auch reichhaltige Sammlungen spektroskopischer Daten in computerlesbarer Form sind demnach auch hier das Fundament jeder weiteren Entwicklung.

## 6. Das OCETH Bibliotheks-Such-System

Das am Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich entwickelte Bibliotheks-Such-System berücksichtigt die im vorhergehenden Abschnitt dargelegten Grundsätze vollumfänglich. Sein Aufbau, seine Arbeitsweise sowie die Stärken und Schwächen der gewählten Lösung sollen als Illustration zum Vorausgegangenen hier kurz dargestellt werden.

Als Basis für das OCETH-System dienen uns frei zugängliche maschinenlesbare Spektrensammlungen, die die spektroskopischen Daten in unverkürzter Form enthalten. Es sind dies einmal eine kommerziell erhältliche Sammlung von Massenspektren [21], die in der bei uns vorliegenden Version knapp 10000 Spektren umfasst. Weiter verfügen wir über eine selbst aufgebaute Sammlung von  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren mit gegenwärtig etwa 2000 Eintragungen. Computerlesbare Sammlungen von Infrarotspektren [22] und von Spektren im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich befinden sich im Aufbau. Auf die Benutzung der kommerziell in maschinenlesbarer Form erhältlichen, von der American Society for Testing and Materials herausgegebenen Sammlung von etwa 130000 Infrarotspektren wurde bewusst verzichtet, da diese Sammlung die spektroskopischen Daten nur in arg verstümmelter Form enthält.

Für den Vergleich werden die Spektren durch solche Grössen beschrieben, die den im Abschnitt 5 genannten

Bedingungen genügen. Detaillierte Beschreibungen der verwendeten Merkmale finden sich in [17–19]. Die Umformung der spektroskopischen Daten kann bei kompliziert definierten Vergleichsmerkmalen zu einem relativ aufwendigen Prozess werden. Für den Betriebsaufwand eines Suchsystems fällt er aber trotzdem kaum ins Gewicht, wie dies die folgenden Überlegungen zeigen. Die Verschlüsselung der Spektrenbibliothek ist zwar aufwendig, braucht aber für eine gegebene Sammlung nur ein einziges Mal durchgeführt zu werden. Im laufenden Betrieb müssen die spektroskopischen Daten der jeweiligen Unbekannten in gleicher Weise codiert werden, es ergibt sich also eine Codierungsoperation pro Anfrage. Hingegen müssen für jede Anfrage sämtliche Referenzspektren mit dem Spektrum der jeweiligen Unbekannten verglichen werden. Es sind also pro Anfrage so viele Vergleichsoperationen notwendig, als Referenzspektren in der Bibliothek vorhanden sind. Schon bei einer Referenzspektrensammlung bescheidener Grösse wird also der Betriebsaufwand durch die Spektrenvergleiche dominiert werden. Es ist demzufolge lohnend, ohne Rücksicht auf den Codierungsaufwand die aus den spektroskopischen Rohdaten herausgezogenen Merkmale kompromisslos auf raschesten Vergleich zu optimieren. Einen weiteren signifikanten Beitrag zum Gesamtaufwand bilden die Kosten für die Speicherung der Spektrenbibliothek. Um diese zu minimalisieren, wird man für die codierten Spektren eine möglichst kompakte computerinterne Darstellung wählen. Um diese beiden Forderungen in optimaler Weise zu erfüllen, werden im OCETH-System grundsätzlich binäre Merkmale verwendet, also solche, die nur zwei einander ausschliessende Werte annehmen können. Solche Merkmale können computerintern in einem Bit verschlüsselt und mit einfachen logischen Operationen verarbeitet werden, sie sind also der logischen Struktur heutiger Digitalcomputer optimal angepasst.

Beim Aufbau des Systems werden die Spektren sämtlicher Referenzverbindungen verschlüsselt. Das Resultat der Codierung eines Spektrums bezeichnen wir als die Signatur der entsprechenden Verbindung. Sie besteht aus einer geordneten Kette von Nullen und Einsen. Jeder Stelle in dieser Kette ist ein Merkmal fest zugeordnet, wobei der Zahlenwert einer Stelle den Zustand des betreffenden Merkmals in den Spektren der Verbindung angibt. Die Länge der Signatur entspricht der Anzahl der zur Beschreibung der Spektren verwendeten Merkmale. Sie liegt beim beschriebenen System in der Grössenordnung von 100 pro spektroskopische Methode.

Die Berechnung der Signaturen erfolgt durch ein Computerprogramm aufgrund der vorgegebenen Definitionen der Merkmale, wobei als Eingangsgrössen die vollständigen spektroskopischen Daten der Referenzverbindungen verwendet werden. Die Signaturen werden dann in einer Signaturenbibliothek gesammelt. Der Aufbau dieser Signaturenbibliothek wird nur ein einziges Mal beim Aufbau des Systems durchgeführt. Bei der

Bearbeitung einer Anfrage laufen folgende Schritte ab. Als erstes werden dem System die vollständigen spektroskopischen Daten der zu bearbeitenden Unbekannten eingegeben, die in die Signatur der Unbekannten umgewandelt werden. Dazu dient das gleiche Programm, mit dem die Signaturenbibliothek aufgebaut wurde. Dann wird die Signatur der Unbekannten der Reihe nach mit den Signaturen aller Referenzverbindungen verglichen, wobei für jedes Signaturrennpaar der Grad der Übereinstimmung berechnet wird. Dazu ist jedem Signaturelement und damit dem entsprechenden Merkmal ein Satz von Gewichten zugeordnet, der den relativen Wert dieses Merkmals für die Bestimmung der Ähnlichkeit zweier Strukturen angibt. Da der Vergleich für ein einzelnes Signaturelement zu vier verschiedenen Resultaten führen kann, sind pro Merkmal jeweils vier verschiedene Gewichte vorhanden. Die Bewertung der Ähnlichkeit zweier Signaturen erfolgt nun in der Weise, dass jeweils entsprechende Signaturelemente aus der Signatur der Unbekannten und aus der Signatur der Referenzverbindung miteinander verglichen werden, wobei die dem jeweiligen Resultat eines solchen Elementarvergleichs entsprechenden Gewichte aufsummiert werden. Die erhaltene Summe wird dann bezüglich jenes Wertes normiert, der beim Vergleich der Signatur der Unbekannten mit sich selbst erhalten würde. Dieser normierte Wert wird direkt als Ähnlichkeitsmass verwendet. Das System führt dabei eine Liste der Referenzverbindungen mit den höchsten Werten für das Ähnlichkeitsmass. Nach jedem Vergleich eines Signaturrennpaars wird geprüft, ob das Resultat besser ist als das an letzter Stelle in der Liste verzeichnete. Ist dies nicht der Fall, so wird die gegenwärtig bearbeitete Referenz sofort verworfen. Andernfalls wird sie an der ihr zukommenden Stelle in die Liste eingefügt und verdrängt die an letzter Stelle stehende Referenz. Nach Verarbeitung der gesamten Signaturenbibliothek enthält diese Liste die der Unbekannten ähnlichsten Referenzverbindungen in geordneter Sequenz.

Im Regelfall sind für eine gegebene Unbekannte offensichtlich nur wenige potentiell brauchbare Referenzverbindungen in der Sammlung vorhanden. Der Hauptteil der Rechenzeit wird also dazu verwendet, um unbrauchbare Referenzverbindungen zu identifizieren. Es ist aber völlig uninteressant zu wissen, wie schlecht eine ungeeignete Referenzverbindung ist. Wenn die Ähnlichkeit ein gewisses Mass unterschreitet, so ist die betreffende Referenzverbindung mit Sicherheit für das gegebene Problem uninteressant. Man kann daher den Vergleich einer Referenzsignatur mit der Signatur der Unbekannten jeweils dann vorzeitig abbrechen, wenn diese Schwelle überschritten wird. Damit wird ein beträchtlicher Teil der Rechenzeit eingespart. Im beschriebenen System wird dazu folgendermassen vorgegangen. Vorerst wird für die gegebene Unbekannte der maximal erreichbare Wert des Ähnlichkeitsmasses errechnet, indem man die Signatur der Unbekannten mit sich selbst vergleicht. Ein vorbestimmter Teil dieses

Wertes, im Regelfall in der Grössenordnung von einigen Prozenten, dient nun als Schwellenwert für die maximal zulässigen Verluste, die eine Referenzverbindung beim Vergleich erleiden darf, ohne dass sie vorzeitig verworfen wird. Der Entscheid darüber, ob der Vergleich zu Ende geführt wird, wird nun sehr bald nach Beginn der Vergleichsoperation getroffen, üblicherweise nachdem etwa 10 bis 20% der Signaturelemente einer Referenzverbindung verglichen wurden. Wenn also eine Referenzverbindung nach dem Vergleich der ersten paar Merkmale schon mehr Verluste hinnehmen musste, als dem Schwellenwert entspricht, so darf man vermuten, dass sie kaum einen brauchbaren Beitrag zur Lösung des Problems liefern wird. Der Signaturvergleich wird dementsprechend sofort abgebrochen und die betreffende Referenzverbindung ohne weitere Prüfung verworfen. Man nimmt dabei einerseits in Kauf, dass in seltenen Fällen auch eine solche Referenzverbindung vorzeitig ausgeschieden wird, die im weiteren Verlauf des Signaturvergleichs keine zusätzlichen Verluste mehr erlitten und so ein vielleicht noch einigermaßen brauchbares Resultat erreicht hätte. Es kann aber keine Referenzverbindung an diesem Test scheitern, die im Endresultat weniger Fehler aufweist, als dem Schwellenwert entspricht. Demzufolge ist mit absoluter Sicherheit gewährleistet, dass keine Referenz mit hoher Ähnlichkeit verloren geht. Andererseits ist es auch möglich, dass solche Referenzen den Test bestehen, die im weiteren Verlauf kaum mehr übereinstimmende Signaturelemente aufweisen, also völlig unbrauchbar sind. Um ihre Zahl möglichst gering zu halten ist es notwendig, jene Signaturelemente vor dem Test zu vergleichen, die bei Nichtübereinstimmung zu den absolut grössten Verlusten führen. Dementsprechend werden die Signaturelemente nicht in der Reihenfolge verglichen, wie sie in der Signatur aufgeführt sind, sondern in einer aufgrund einer Prioritätsordnung gegebenen Sequenz. Die Priorität eines Signaturelementes wird dabei auf folgende Weise festgelegt. An sich können beim Vergleich zweier Merkmale vier verschiedene Resultate erhalten werden. Das Signaturelement in der Referenzverbindung kann mit dem entsprechenden Signaturelement der Unbekannten übereinstimmen oder nicht übereinstimmen, und das Signaturelement der Unbekannten kann den Wert Null oder Eins aufweisen. Für eine gegebene Unbekannte sind aber jeweils nur zwei dieser vier Resultate möglich, da die Werte seiner Signaturelemente gegeben sind. Die Differenz zwischen den diesen beiden Resultaten zugeordneten Gewichten entspricht dem Verlust, den eine Referenzverbindung bei Nichtübereinstimmen des entsprechenden Signaturelementes erleidet. Dementsprechend ergibt sich die Prioritätsordnung aus der Grösse dieser Differenzen. Sie hängt bei einem gegebenen Satz von Gewichten von der Signatur der Unbekannten ab, das System passt sich also automatisch den spektroskopischen Eigenschaften der jeweiligen Unbekannten an. Die Einsparungen an Rechenzeit, die sich mit die-

sem Verfahren realisieren lassen, sind ganz beträchtlich, indem bei optimaler Wahl der Parameter die Vergleichszeit bis auf gegen 10% zurückgehen kann [17]. Für die Qualität der Resultate eines Suchsystems der beschriebenen Art sind im wesentlichen drei Faktoren massgebend. In erster Linie ist es die Reichhaltigkeit der Spektrensammlung, die die Leistungsfähigkeit einschränkt, da nur in der Referenzsammlung vertretene Strukturen ausgegeben werden können. Ist keine brauchbare Referenzstruktur vorhanden, so ist das Resultat unabhängig von allen anderen Einflussgrössen wertlos. Innerhalb der durch diese Tatsache gegebenen Grenzen sind die Art der zum Vergleich herangezogenen spektroskopischen Merkmale und ihre Bewertung entscheidend. Beim heutigen, noch recht beschränkten Stand des Wissens erfolgt ihre Festlegung notwendigerweise empirisch. Eine theoretisch wohl fundierte Basis für die getroffene Auswahl kann dementsprechend nicht gegeben werden, ihre einzige Rechtfertigung sind praktisch brauchbare Resultate. Immerhin sollen hier einige der bei der Auswahl relevanten Gedankengänge kurz dargestellt werden. Was die Auswahl der spektroskopischen Merkmale anbetrifft, sei hier auf die zu Beginn dieses Abschnittes dargelegten Grundsätze verwiesen. Bei der Festsetzung der den Merkmalen zugeordneten Gewichte sind zwei Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Die Gewichte sollen einmal ein der Denkweise des Chemikers angepasstes Ähnlichkeitsmass für Strukturen ermöglichen und andererseits für eine optimale Suchstrategie sorgen. Diese beiden Effekte gehen nun aber nicht unbedingt parallel. Hinsichtlich des Ähnlichkeitsmasses sind einzig und allein chemische Gesichtspunkte von Bedeutung, unabhängig davon wie die Spektrenbibliothek zusammengesetzt ist. Für die Optimierung der Suchstrategie dagegen spielt die Zusammensetzung der Referenzsammlung eine entscheidende Rolle. Wichtigstes Element einer optimalen Suchstrategie ist der rasche und möglichst vollständige Ausschluss ungeeigneter Referenzverbindung und nicht die differenzierte Bewertung der besten Referenzen. Mit dem hier beschriebenen Verfahren hat man es nun in der Hand, beide Aspekte einigermaßen unabhängig voneinander zu beeinflussen. Die Prioritätsordnung der Merkmale, die die Suchstrategie im wesentlichen festlegt, ergibt sich aus der Differenz von Gewichtspaaren. Der entsprechende Beitrag zum Ähnlichkeitsmass dagegen wird vorwiegend durch den Quotienten dieser beiden Gewichte bestimmt.

Das hier beschriebene Verfahren zum automatischen Vergleich von Spektren eignet sich hervorragend zur Implementation auf Computern bescheidener Grösse, da die notwendigen Programme sehr leicht in Segmenten verarbeitet werden können. Ein erstes Segment dient dazu, die spektroskopischen Daten der Unbekannten einzulesen und in die Signatur umzuwandeln. Im nächsten Segment, das den Platz des nun nicht mehr benötigten Signatur-Erzeugungsprogramms ein-

nimmt, werden die Signaturen der Referenzverbindungen sequentiell eingelesen und mit den Signaturen der Unbekannten verglichen. Das letzte Segment, das an Stelle des Vergleichsprogramms geladen wird, sorgt für eine saubere und übersichtlich dargestellte Ausgabe der Resultate. Diese Segmentierung erlaubt es, mit recht bescheidenem Kernspeicherbedarf auszukommen. Für die Speicherung der Signaturenbibliothek muss ein Massenspeicher vorhanden sein. Da die gespeicherten Signaturen aber strikte sequentiell gelesen und verarbeitet werden, sind auch hier von der Hardware-Seite her nur bescheidene Voraussetzungen zu erfüllen.

Ein weiteres wesentliches Element des beschriebenen Algorithmus besteht darin, dass alle auf eine bestimmte spektroskopische Methode bezogenen Teile im ersten Segment zusammengezogen sind, in dem die spektroskopischen Daten in Signaturen umgewandelt werden. Das Vergleichs-Segment hingegen ist in keiner Weise davon beeinflusst, ob Kernresonanz-, Massen- oder Infrarotspektren verglichen werden. Dementsprechend ist für den Einschluss einer anderen spektroskopischen Methode nur die Anpassung des ersten Segmentes notwendig. Ebenso ist es vom Programmablauf her problemlos, die Daten mehrerer spektroskopischer Methoden gleichzeitig zu verarbeiten. Dazu werden einfach die Teilsignaturen der einzelnen Methoden zu einer Totalsignatur vereinigt.

Eine objektive Bewertung des Suchsystems hinsichtlich der Qualität der erhaltenen Resultate ist sehr schwierig, wenn nicht gar unmöglich. Es wäre dazu ein objektives Mass zur Bewertung der strukturellen Ähnlichkeit zweier Verbindungen notwendig. Die Bedeutung der Relation «ähnlich» kann aber bestenfalls nur im Hinblick auf eine gegebene konkrete Fragestellung angegeben werden, so dass sie notwendigerweise in hohem Mass problembezogen ist. Die Beurteilung der Qualität eines Suchsystems muss sich demzufolge heute darauf abstützen, ob es im praktischen Einsatz bei wirtschaftlich vertretbarem Aufwand brauchbare und nützliche Resultate erbringt. Zuverlässige Angaben sind also erst nach einer längeren Einsatzperiode erhältlich. Für eine rasche und überschlagsmässige Vorevaluation geht man in der Regel so vor, dass man aus der Referenzsammlung einzelne Verbindungen auswählt und als «Unbekannte» behandelt, wobei die spektroskopischen Daten gegebenenfalls künstlich vertauscht werden, um die nichtideale Reproduzierbarkeit zu simulieren. Für die Bewertung der Resultate einer solchen Voruntersuchung ist es nun wesentlich, dass nicht nur darauf geachtet wird, dass die «Unbekannte» wieder aufgefunden wird und welchen Rang sie erreicht. Von unvergleichlich grösserer Bedeutung ist die Frage, ob diejenigen ausgegebenen Referenzverbindungen, die nicht mit der «Unbekannten» identisch sind, leicht zu erfassende Hinweise auf die Struktur und den Typus der «Unbekannten» erkennen lassen. Bei einem eventuell wenig befriedigenden Einzelresultat ist ausserdem

abzuklären, ob überhaupt sinnvolle Referenzverbindungen in der Sammlung vorhanden sind. Ist dies nicht der Fall, so beweist das Resultat lediglich das Unge-nügen der Spektrenbibliothek, sagt aber über das verwendete Vergleichs- und Bewertungsverfahren nichts aus. Die heute frei zugänglichen computerlesbaren Spektrensammlungen sind in ihrem Umfang recht bescheiden und bezüglich der in ihnen vertretenen Verbindungstypen stark unausgewogen. Die Grenzen der Leistungsfähigkeit von Systemen zur computerunterstützten Spektreninterpretation durch Vergleich mit Referenzdaten sind daher heute vorwiegend durch die ungenügende Datenbasis bestimmt.

Bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen ist ein auch nur einigermaßen erfahrener Analytiker der Maschine weit überlegen, wenn es um die Lösung relativ komplexer Fragestellungen geht. Die Maschine hat dem Menschen aber voraus, dass sie einerseits extrem schnell und zuverlässig und andererseits völlig unvoreingenommen arbeitet. Dementsprechend ergeben sich für die computerunterstützte Spektreninterpretation durch Vergleich mit Referenzdaten heute zwei Haupteinsatzgebiete. Einmal ist die Maschine aufgrund ihrer Schnelligkeit hervorragend geeignet, um aus einer grossen Zahl von Spektren diejenigen heraus-zusortieren, die bekannten, in einer Referenzsammlung vorhandenen Substanzen entsprechen. Problemstellungen dieser Art ergeben sich beispielsweise beim Nachweis von Pestizidrückständen mit Hilfe von GC/MS-Methoden. Auch in anderen Bereichen der Umweltanalytik, in der klinischen Chemie und gelegentlich auch in der Forensik sind analoge Situationen recht häufig. Der zweite, weniger deutlich ausgeprägte Schwerpunkt des Anwendungsbereichs liegt bei der Bearbeitung von solchen Proben, für die neben den spektroskopischen Daten widersprüchliche und verwirrende oder auch überhaupt keine zusätzliche Information vorliegt. Hier liegt der Vorteil der Maschine gegenüber dem Menschen darin, dass sie jede, auch die abwegigste Möglichkeit mit der gleichen Sorgfalt überprüft, während der Mensch im allgemeinen Probleme dieser Art mit einer im Unbewussten bereits vorgefassten Meinung angeht. Zwar wird die Maschine nur in seltenen Glücksfällen direkt eine brauchbare Lösung erbringen. Ihre Vorschläge sind aber meist vorzüglich geeignet, den Analytiker auf von ihm nicht in Betracht gezogene Nebenlösungen hinzuweisen und so seine Arbeit wesentlich zu erleichtern und zu beschleunigen. Eine technische Begrenzung des Einsatzes computerunterstützter Methoden zur Spektreninterpretation liegt darin, dass sowohl die Referenzdaten wie auch die spektroskopischen Daten für die zu untersuchende Probe in maschinenlesbarer Form vorliegen müssen. Die nachträgliche Digitalisierung analog registrierter Kurvenzüge ist beim Aufbau von Referenzspektrensammlungen unter Umständen vertretbar, da sich wegen der wiederholten Benützung dieser Datensätze ein gewisser Aufwand durchaus lohnen kann. Die nach-

trägliche Digitalisierung der Spektren der unbekannt-ten Probe ist hingegen wirtschaftlich kaum je tragbar. Dementsprechend ist der Einsatz automatischer Interpretationsmethoden heute im allgemeinen erst dann sinnvoll, wenn die spektroskopischen Rohdaten ohne zusätzlichen Aufwand direkt in digitaler Form erhalten werden können. Diese Möglichkeit ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt in analytischen Laboratorien noch nicht allgemein gegeben. Die rasante technische Entwicklung im Bereich der Elektronik hat nun aber insbesondere bei den Mikroprozessoren nicht nur zu wesentlich gesteigerter Leistungsfähigkeit, sondern auch zu einem dramatischen Preiszusammenbruch geführt. Damit dürften die wichtigsten technischen und wirtschaftlichen Barrieren für die Konstruktion voll digitalisierter analytischer Instrumente zur Verwendung im Routine-labor gefallen sein. Entsprechende Geräte werden seit kurzem bereits auf dem Markt angeboten. In dem Mass, wie sich solche dem modernsten Stand der Technik entsprechend voll digitalisierte Instrumente die Routine-Analytik erobern, wird auch der Bedarf an raffinierten Systemen zur computerunterstützten Spektreninterpretation ansteigen. Es ist dementsprechend eine der Aufgaben der Forschung im Bereich der Strukturanalytik organischer Verbindungen, diejenigen Grundlagen zu erarbeiten und dem Praktiker zur Verfügung zu stellen, die zu diesem nicht mehr fernen Zeitpunkt benötigt werden.

#### Verdankung

Der Autor möchte dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Aktion COST 64b, für die grosszügige Unterstützung der vorliegenden Arbeit danken.

#### Literaturverzeichnis

- 1 F. A. Mellon: in Mass Spectrometry, Specialist Periodical Report. R. A. W. Johnston, Ed. The Chemical Society, London 1975, p. 117.
- 2 E. Ziegler: Computer in der instrumentellen Analytik. Akad. Verlagsges. Frankfurt/Main 1973.
- 3 D. Ziessow: On-line Rechner in der Chemie. W. de Gruyter, Berlin 1973.
- 4 R. M. Silverstein, G. C. Bassler und T. C. Morill: Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons, New York 1974.
- 5 B. G. Buchanan, D. M. Smith, W. C. White, R. J. Gritter, E. A. Feigenbaum, J. Lederberg und C. Djerassi: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 6168.
- 6 V. A. Dement'ev: Zh. Prikl. Spektrosk. 23 (1975) 479.
- 7 R. Carhart und C. Djerassi: J. Chem. Soc. Perkin II (1973) 1753.
- 8 L. A. Gribov, V. A. Dement'ev, M. E. Elyashberg und E. Z. Yakupov: J. Molecular Structure 22 (1974) 161.
- 9 W. T. Wipke, S. R. Heller, R. J. Feldmann und E. Hyde, Ed. Computer Representation and Manipulation of Chemical Information. John Wiley & Sons, New York 1874.
- 10 T. F. Lam, C. L. Wilkins, T. R. Brunner, L. J. Soltzberg und S. L. Kaberline: Anal. Chem. 48 (1976) 1768.
- 11 P. C. Jurs und T. L. Isenhour: Chemical Applications of Pattern Recognition. John Wiley & Sons, New York 1975.

- 12 *N.J. Nilsson*: Learning Machines. McGraw Hill, New York 1965.
- 13 *B.S. Duran* und *P.L. Odell*: Cluster Analysis. Springer, Heidelberg 1974.
- 14 *H.H. Bock*: Automatische Klassifikation. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1974.
- 15 *J. Meili*: Diss. ETH Zürich Nr. 5521 (1975).
- 16 *J.T. Clerc* und *J. Meili*: Chromatographia 7 (1974) 515.
- 17 *P.R. Nägeli* und *J.T. Clerc*: Anal. Chem. 46 (1974) 739A.
- 18 *P. Nägeli*: Diss. ETH Zürich Nr. 5509 (1975).
- 19 *R. Schwarzenbach, J. Meili, H. Köntzer* und *J.T. Clerc*: Org. Mag. Res. 8 (1976) 11.
- 20 *J.T. Clerc*: Computerunterstützte Erfassung, Dokumentation und Interpretation spektroskopischer Daten für die Strukturaufklärung organischer Verbindungen. Habilitationsschrift ETH Zürich, 1975.
- 21 Mass Spectral Data Collection, UKAEA, Aldermaston, Reading, UK.
- 22 *J.T. Clerc, R. Knutti, H. Köntzer* und *J. Zupan*: Z. Anal. Chem. 283 (1977) 177.

## 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 New Computer Program for Generating Three-Dimensional Plots of Electronic Densities and Related Contour Levels\*

Nadia Thalmann and Jacques Weber\*\*

Department of Chemistry, University of Geneva.

#### Abstract

A new three-dimensional plotting program written in FORTRAN is described, which allows an easy visualization of computed electronic densities as well as the corresponding contour levels. Particular emphasis has been placed on (i) the development of new graphical algorithms which allow a smooth plot even for sharp function peaks and (ii) the simplicity of program operation which makes it very easy to use. As an example, the  $\pi$  molecular orbital of ethylene is represented.

Quantum chemistry has become nowadays an useful tool frequently used by both organic and inorganic chemists. However, interpreting the results provided by the computer programs is generally not an easy task, especially when one needs representing the symmetry properties and spatial shape of a given molecular orbital. As applications for which such a representation is particularly useful, let us mention discussions involving the *Woodward-Hoffmann* rules [1] or comparisons between theoretical and experimental electronic densities [2]. It is thus of great interest of developing programming packages allowing a three-dimensional visualization of molecular orbitals and electronic densities on a graphic output unit such as a display terminal or a graphic plotter.

Some authors have previously reported three dimensional plotting programs for atomic [3] and molecular [4, 5] orbitals. However, we found it worthwhile to develop our own program in an attempt of improving the quality of the plotting procedures. Furthermore these

existing programs are not easily available on other installations since the first one [3] is not written in FORTRAN and the other ones [4,5] have not been submitted to a program exchange organization. For these reasons the program presented here is versatile and should be easily adapted on other installations. Moreover it has been designed in such a way as to minimize the effort of the user in preparing the input data.

#### Program description

The program produces three-dimensional perspective plots of any molecular orbital  $\psi_i(x,y,z)$  or its corresponding electronic density function  $|\psi_i(x,y,z)|^2$ , provided one has obtained previously by some theoretical model an analytic expression for  $\psi_i$ . In such representations, the value of the function at any point on an arbitrary plane defined by the user is plotted perpendicular to that point, producing thus a relief map of the molecular orbital or electronic density. In addition, the program is able to plot the corresponding contour levels in that plane. The function  $\psi_i$  is defined in a FORTRAN subroutine written by the user. The choice of the definition plane, viewing angle and technical plotting details is straightforward.

The general technique used in the three-dimensional plotting algorithms is known as axonometry [6] and special care is devoted to the treatment of hidden lines. A new algorithm [6] has been developed in order to obtain for each curve a variable plotting step which depends on the slope of the curve. This technique

\* Received July 20, 1977

\*\* Prof. Dr. J. Weber, Section de Chimie, Université de Genève, 30, quai Ernest Ansermet, CH-1211, Genève 4.

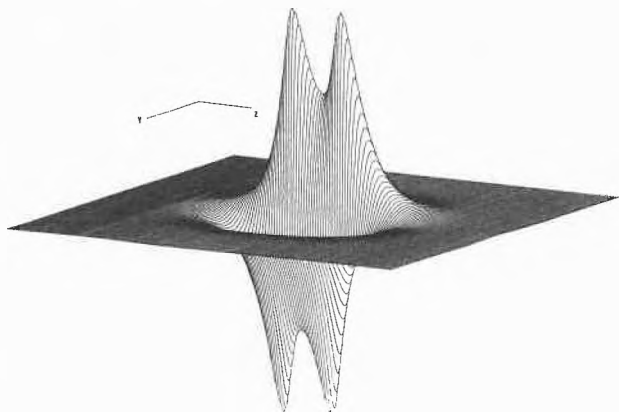


Fig. 1: Three-dimensional representation of the  $1b_{3u}(\pi)$  molecular orbital of ethylene in the plane of the  $\pi$ -system.

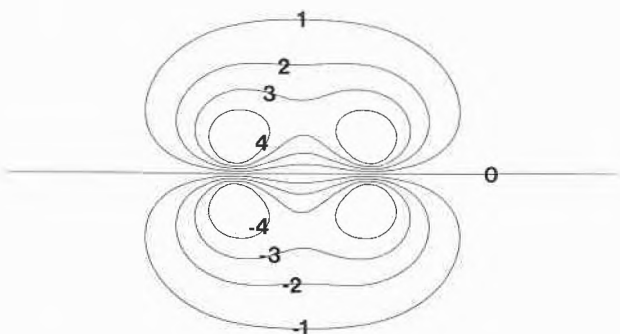


Fig. 2: Contour levels of the  $1b_{3u}(\pi)$  molecular orbital of ethylene in the plane of the  $\pi$ -system. The contour values increase in absolute magnitude with increasing absolute values of the contour labels. The sign of the label gives the sign of the orbital lobes.

allows a smooth interpolation and ensures a particularly good quality of the drawing even for sharp function peaks.

As applications of this program, we have represented in Fig. 1 the  $1b_{3u}(\pi)$  molecular orbital of ethylene in the plane of the  $\pi$ -system. The analytic expression of this orbital has been previously obtained in a LCAO Xa calculation [7].

Fig. 2 displays the corresponding contour levels in the same plane. It is easily seen from Figs. 1 and 2 that such plots allow a very illustrative interpretation of results provided by quantum chemistry programs.

This program has been written in FORTRAN for the UNIVAC 1108 computer and the BENSON 1751 plotter. A listing of the program with instructions for its use is available upon request.

#### Acknowledgment

The Computer Center of the University of Geneva is gratefully acknowledged for a grant of computer time.

#### References

- 1 R. B. Woodward and R. Hoffmann: "The Conservation of Orbital Symmetry", Academic Press, New York 1970.
- 2 P. Coppens: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 32.
- 3 W. T. Bordass and J. W. Linnett: *J. Chem. Educ.* 47 (1970) 672.
- 4 I. Absar and J. R. Van Wazer: *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 1360, and references therein.
- 5 A. Streitwieser, Jr., and P. H. Owens: "Orbital Electron Density Diagrams", Macmillan, New York 1973.
- 6 N. Thalmann-Magnenat: "Application de la méthode Hartree-Fock-Slater. Structures électroniques et visualisation des orbitales moléculaires", Thèse de doctorat, Université de Genève 1977.
- 7 N. Magnenat and J. Weber: *Chem. Phys. Letters* 47 (1977) 490.

## Synthese von 1,4-Diazepino[1,2-a]-indolen\*

### 24. Mitteilung über siebengliedrige Heterocyklen<sup>1</sup>

von Hans Peter Härter\*\* und Othmar Schindler †,

Forschungsinstitut Wander (eine Sandoz Forschungsgruppe), Bern Schweiz

#### Abstract

Condensation of 1-(3-aminopropyl)-3-methyl-indole (**1**) with acetaldehyde or benzaldehyde by the *Mannich* reaction gave 1,4-diazepino[1,2-a]-indoles **2** and **3** respectively.

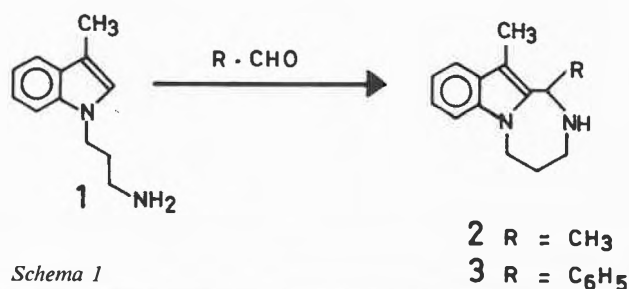
The 1,4-diazepino[1,2-a]indole **9** was obtained by analogous acidcatalyzed cyclo-condensation of **1** with dimethyl-2-dimethoxyethylmalonate (**8**), and **6**, **17**, and **19** were obtained by intramolecular condensation of **5**, **15**, and **16** respectively. All these lactams could be readily reduced to the corresponding bases **7**, **12**, **18** and **20**. *Bischler-Napieralski* cyclization of **23** gave the diazepinoindole-butanoic acid derivative **25** as main product, together with the fully cyclized **24**. Compound **25**, after reduction, gave directly the diazepinoindole **26**, which was also obtained by reduction of compound **24**.

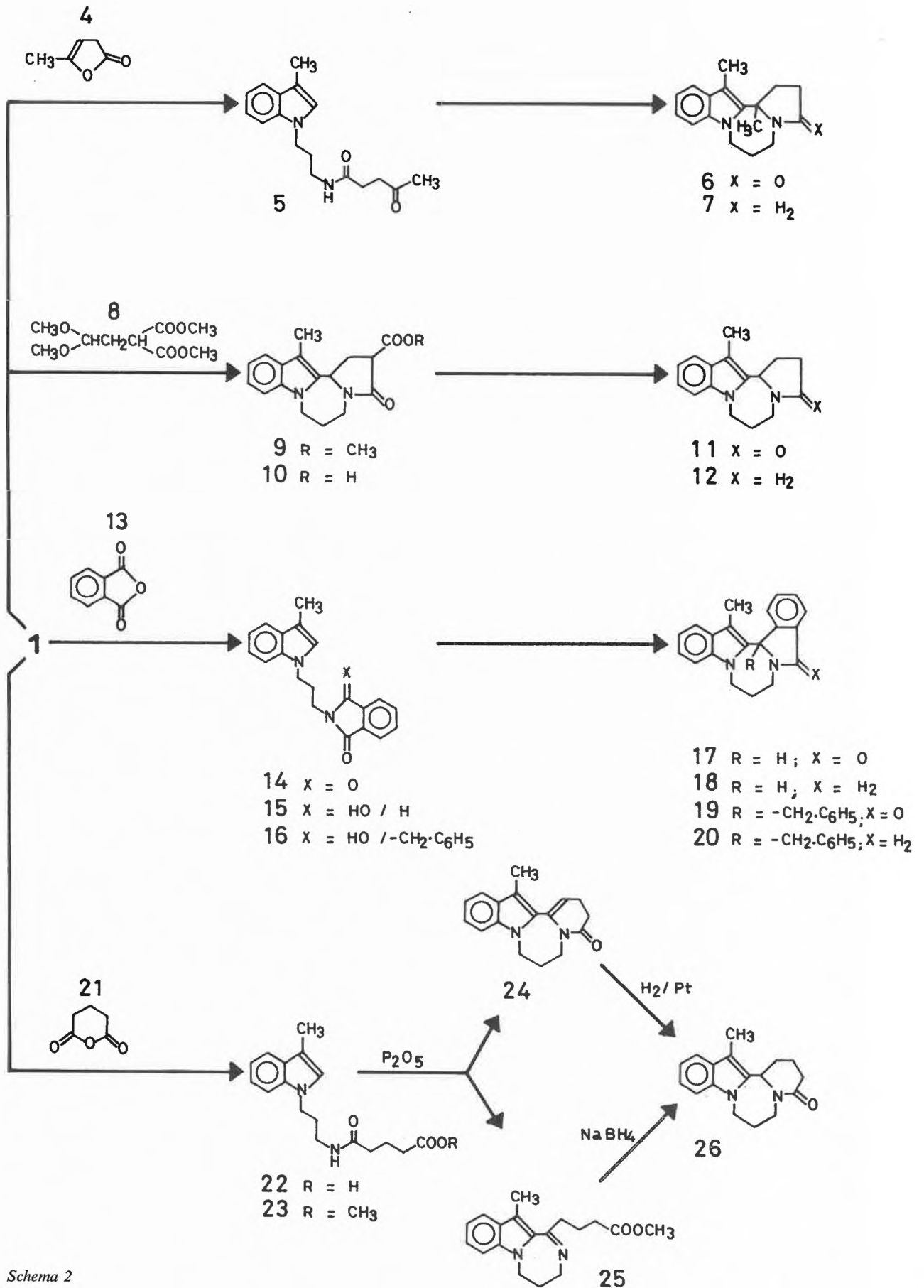
\* Eingegangen am 12. August 1977.

\*\* H. P. Härter, Wander AG Bern, Postfach 2747, CH-3001 Bern.

<sup>1</sup> 23. Mitteilung [1].

Die intramolekulare *Mannich*-Reaktion von Tryptamin mit Aledhyden zu 1,2,3,4-Tetrahydro- $\beta$ -carbolinen ist eine Reaktion, die an vielen Beispielen untersucht worden ist [2]. Eine analoge Reaktion ausgehend von 1-(3-Amino-alkyl)indolen ist bisher noch nicht beschrieben worden. Unter den Bedingungen der *Bischler-Napieralski*-Reaktion wurden jedoch 1-(3-Acylamino-





Schema 2

propyl)indole zu 1,4-Diazepino[1,2-a]indolen cyclisiert [3]<sup>2</sup>.

Wir interessierten uns für tetracyclische und penta-cyclische 1,4-Diazepino[1,2-a]indole vom Typus **6**, **11**, **17** und **26** (Schema 2), die durch intermolekulare Kondensation von 1-(3-Aminopropyl)-3-methylindol (**1**) [6] mit bifunktionellen Carbonyl-Derivaten zugänglich sein sollten. Als Modellreaktion cyclisierten wir das Hydrochlorid von **1** in wässriger Lösung mit Acetaldehyd (48 Std./45°) und erhielten in guter Ausbeute das 5,6-Dimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*[1,4]diazepino[1,2-a]indol (**2**) als Hydrochlorid vom Smp. 253–255° (Alk/Ä); mit Benzaldehyd in 50proz. Essigsäure (48 Std./90°)<sup>3</sup> wurde das 5-Phenyl-Derivat **3** als Base vom Smp. 162–164° (An/Ä) erhalten. Bei beiden Verbindungen fehlte im NMR-Spektrum das für in 2-Stellung unsubstituierte Indole charakteristische Signal bei 6,8 ppm; das H–C (5) von **2** erscheint als Quadruplett mit Schwerpunkt bei 4,5 ppm und dasjenige von **3** als Singulett bei 5,7 ppm.

Durch Reaktion des Amins **1** mit Angelicalacton (**4**) in siedendem Tetrahydrofuran (1 Std.)<sup>4</sup> erhielten wir praktisch quantitativ das amorphe Keto-amid **5** ( $\text{>CO: } 1705 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{—NHCO—: } 1660 \text{ cm}^{-1}$ ), das durch Erhitzen in Isopropanol (3 Std.) mit 1 Mol HCl in 70proz. Ausbeute zum 13,13*b*-Dimethyl-1,2,3,6,7,13*b*-hexahydro-5*H*-pyrrolo [2',1' : 3,4]-[1,4]diazepino[1,2-a]indol-3-on (**6**) vom Smp. 136–138° (Ä) cyclisiert wurde ( $\text{>CO: } 1688 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{>C—CH}_3$  : s 1,8 ppm). Reduktion von **6** mit LiAlH<sub>4</sub> in siedendem Äther gab die Base **7**, die als Hydrochlorid vom Smp. 215–222° (Alk/An) gefasst wurde (55%).

Durch Cyklokondensation von **1** mit 2-Dimethoxy-äthyl-malonsäuredimethylester (**8**)<sup>5</sup> in 80proz. Essigsäure (20 Std./100°) erhielten wir ein Gemisch von 13-Methyl-3-oxo-1,2,3,6,7,13*b*-hexahydro-5*H*-pyrrolo [2',1' : 3,4][1,4]diazepino[1,2-a]indol-2-carbonsäuremethylester (**9**), Smp. 127–130° (An/Ä) ( $\text{>CO: } 1698 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{—NHCO—: } 1731 \text{ cm}^{-1}$ ) und dessen Säure **10** vom Smp. 187–190°, Zers. (An)<sup>6</sup> in je ca. 22proz. Ausbeute. **10** konnte bei 180°/0,6 Torr praktisch quantitativ zu **11**, Smp. 104–107° (An/Ä), decarboxyliert werden. Im NMR-Spektrum erscheint das H–C (13*b*) von **11** als Multipllett bei 5,2 ppm. Reduktion von **11** mit LiAlH<sub>4</sub> in Äther gab die Base **12** vom Smp. 94–97° (An).

Beim Erhitzen molarer Mengen **1** und Phthalsäureanhydrid (**13**) in 1,2-Dichlorbenzol (3 Std./180°) erhielten wir in 90proz. Ausbeute das Imid **14**, Smp. 96–98° (Ä), das mit NaBH<sub>4</sub> in Methanol zum Halbaminol **15** vom

Smp. 149–151° (Me/H<sub>2</sub>O) reduziert wurde. Die Reaktion von **14** mit Benzylmagnesiumbromid gab das Halbaminol **16** vom Smp. 193–196° (An). **15** und **16** liessen sich durch Erwärmen in 3proz. methanolischer Salzsäure in sehr guter Ausbeute zum 15-Methyl-7,8,9,15*b*-tetrahydroindolo [1,2-a] isoindolo [1,2-c] [1,4] diazepin-5-on (**17**), Smp. 174–178° (Me), bzw. zu dessen Benzyl-Derivat **19** vom Smp. 218–220° (Me) cyclisieren. Beide Verbindungen zeigen eine Carbonylbande bei 1690 cm<sup>-1</sup>; das Signal des H–C (15*b*) von **17** tritt als Singulett bei 6,1 ppm auf. Durch Reduktion des Lactams **17** mit LiAlH<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> in Äther erhielten wir die Base **18**, die als Hydrochlorid vom Smp. 230–243° (Me) charakterisiert wurde; analog erhielten wir aus **19** die Base **20** vom Smp. 207–211° (An/Ä).

Eine molare Mischung von **1** und Glutarsäureanhydrid (**21**) reagierte in stark exothermer Reaktion in guter Ausbeute zur Amidosäure **22**, Smp. 85–87° (Me/Ä), die mit PCl<sub>3</sub>/Methanol [11] in den amorphen Methyl-ester **23** übergeführt wurde. Durch Erhitzen von **23** mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Xylol (30 Min) erhielten wir in geringer Menge das ungesättigte Lactam **24** vom Smp. 184–186° (Chl/Ä), das eine Carbonylbande bei 1668 cm<sup>-1</sup> und für das Vinylproton H–C (1) ein Multipllett bei 5,5 ppm zeigt. Als Hauptprodukt (46%) wurde der basische (11-Methyl-4,5-dihydro-3*H*-[1,4] diazepino [1,2-a]indolyl-1)butansäuremethylester (**25**) als Hydrogenoxalat vom Smp. 113–114° (An/Ä) isoliert. Reduktion von **25** mit NaBH<sub>4</sub> in Methanol und anschliessendes Erhitzen während 15 Min. führte direkt zum 14-Methyl-1,2,3,7,8,14*b*-hexahydro-6*H*-pyrido [2',1' : 3,4][1,4]diazepino[1,2-a]indol-4-on (**26**) vom Smp. 180–184° (An/Ä), das eine Carbonylbande bei 1630 cm<sup>-1</sup> zeigt. Dieselbe Verbindung erhielten wir durch Hydrierung des ungesättigten Lactames **24** mit H<sub>2</sub>/Pt in Eisessig.

#### Experimentelles

Die Smp. sind auf dem Kofler-Block bestimmt. Die Mikroanalysen stimmten innerhalb der Fehlergrenze mit den berechneten Werten überein. Die NMR-Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und die IR-Spektren in KBr. Lösungsmittelabkürzungen: Ä = Äther, Alk = 95proz. Äthanol, An = Aceton, Chl = Chloroform, Me = Methanol.

#### Literaturverzeichnis

- 1 G. Gast, J. Schmutz und D. Sorg: *Helv.* 60 (1977) 1644.
- 2 W. A. Remes: «Properties and reactions of indoles, isoindoles, and their hydrogenated derivatives» in chemistry of heterocyclic compounds, Indoles part I, Herausgeber W. J. Houlihan, John Wiley, N. Y. 1972, S. 95.
- 3 F. Gatta, V. Zaccari, J. P. Huidobro-Toro und S. Chiavarelli: *Il Farmaco*, Ed. Sc. 30 (1975) 58.
- 4 B. Reynolds und J. Carson: *Dtsch. Offenlegungsschrift* 1, 928, 726 (*Mc Neil Lab.*); *Chem. Abstr.* 72 (1970) 55 528 v.
- 5 F. Gatta, V. Zaccari, J. P. Huidobro-Toro und R. L. Vittory: *Il Farmaco*, Ed. Sc. 29 (1974) 386.

<sup>2</sup> 1,4-Diazepino[1,2-a]indole wurden bereits auf anderem Weg synthetisiert [4, 5].

<sup>3</sup> Vgl. Reaktionsbedingungen für die Kondensation von 1,3-Dimethylindol mit Formaldehyd und sec. Aminen [7].

<sup>4</sup> Analoge Reaktionen wurden mit 7-Aza-tryptamin durchgeführt [8].

<sup>5</sup> Sdp. 125–128°/13 Torr, hergestellt analog dem 2-Diäthoxy-äthylmalonsäure-diäthylester [9].

<sup>6</sup> Analoge Reaktionen wurden mit Tryptamin durchgeführt [10].

- 6 O. Schindler, P. Niklaus, U. Strauss und H. P. Härter: *Helv.* 59 (1976) 2704.  
 7 J. Thesing und P. Binger: *Chem. Ber.* 90 (1957) 1419.  
 8 D. R. Herbst und K. W. Ledig, US. Pat. 3,880,866 (*Amer. Home Prod.*);  
*Chem. Abstr.* 84 (1976) 59426f.  
 9 W. H. Perkin und C. H. G. Sprankling: *J. chem. Soc.* 75 (1899) 11.  
 10 S. Sakai, A. Kubo, T. Hamamoto und C. Ueda: *Yakugaku Zasshi*, 86 (1966) 760;  
*Chem. Abstr.* 65 (1966) 18569d.  
 11 F. Schneider, M. Gerold und K. Bernauer: *Helv.* 56 (1973) 759.

## Vortragsreferate

### Chemische Gesellschaft Zürich

1. Juni 1977

Prof. Dr. Harald Suhr, Chemisches Institut der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 74 Tübingen 1/BRD

#### Synthesen anorganischer und organischer Verbindungen mit Hilfe von Plasmaverfahren

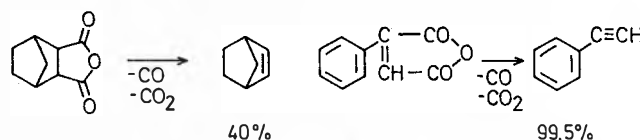
Moleküle benötigen zum Eingehen chemischer Reaktionen Energie, die ihnen auf verschiedene Weise zugeführt werden kann. Mit Elektronenstößen können ohne Schwierigkeiten 0–100 eV übertragen werden. Solche Anregungen überlappen mit den Gebieten der konventionellen Chemie (0–5 eV) und der Photochemie (bis 7 eV) und machen darüberhinaus noch hochangeregte Moleküle sowie gasförmige Ionen zugänglich. Wie aus der Massenspektroskopie bekannt, reagieren gasförmige Ionen völlig anders als Ionen der flüssigen und festen Phase. Plasmen sind die einzigen Quellen, in denen gasförmige Ionen in ausreichender Masse zur Verfügung stehen, und sie ermöglichen daher eine Vielzahl neuartiger Reaktionswege in der präparativen Chemie. In Plasmen von Bogenentladungen und Plasmabrennern sind die Temperaturen von Neutralteilchen, Ionen und Elektronen annähernd gleich. Die Anwendung solcher Entladungen ist dann von Interesse, wenn hohe Temperaturen (2000–10000 °K) die Bildung bestimmter Stoffe begünstigen. Von den homogenen Gasphasenreaktionen in Bogenentladungen sind vor allem die Synthesen von  $C_2H_2$ ,  $C_2N_2$ , HCN,  $C_2F_4$  und NO zu nennen. Zum Beispiel kann die Acetylsynthese aus gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen sowie aus den Elementen durchgeführt werden. Unabhängig vom Ausgangsmaterial liegen bei Temperaturen von etwa 3500 °K im Gleichgewicht die höchsten Anteile von  $C_2H$  und  $C_2H_2$  vor, die dann durch rasches Abschrecken in Acetylen überführt werden.

Bei heterogenen Systemen dienen Plasmen teilweise zur Sphäroidisierung von Mineralien (z. B. Magnetit) oder zur Erzeugung besonders feinkörniger Materialien (Verdampfen von  $SiO_2$ ). Manche Verbindungen dissoziieren im Plasma. So zerfällt Zirkon ( $ZrSiO_4$ ) bei ca. 2500 °K in  $ZrO_2$  und  $SiO_2$ . Nach dem Abschrecken liegen die beiden Oxide nebeneinander vor, durch einmalige Laugebehandlung wird  $SiO_2$  entfernt und es verbleibt reines  $ZrO_2$ . In der Metallurgie dienen Plasmen ( $H_2$  oder  $H_2/CH_4$ ) zur Reduktion von Oxiden, z. B. von Vanadium, Titan, Mangan oder Eisen, wobei besonders reine Metalle entstehen.

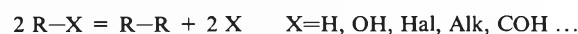
Während Bogenentladungen nur für eine begrenzte Zahl kleiner, thermisch stabiler Moleküle eingesetzt werden, können in Glimmentladungen eine sehr grosse Anzahl von anorganischen und organischen Stoffen umgesetzt werden. Im letzten Jahrzehnt sind besonders viele organische Plasmasynthesen entwickelt worden wie etwa die Eliminierungen von CO,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  oder  $N_2$ , die zu zahlreichen neuen Synthesen führen. Zum Beispiel decarboxylieren cyclische Ketone mit guten Ausbeuten unter Ringverengung: Fluorennon zu Biphenylen (98%), Benzanthron zu Fluoranthren (93%), Norcampher zu Bicyclohexan (46%) oder Chinuclidon zu Azabicycloheptan (65%). Ebenso lassen sich Phenole und Naphthole zu Cyclopentadienen bzw. Indenen decarboxylieren. Decarboxylierungen von  $\gamma$ -Butyrolactonen oder Glutarsäureanhydriden führen zu Cyclopropanen:



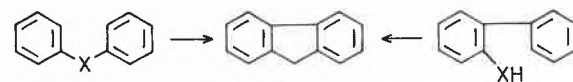
Fünfgliedrige cyclische Anhydride zerfallen im Plasma zu Olefinen oder Acetylenen:



Bei den Plasmaeliminierungen entstehen häufig Radikale, Carbene, Nitrene oder Arine, die dann wieder zu Synthesen eingesetzt werden können. Atomare Gase wie O, N und H sind durch Glimmentladungen leicht zugänglich. Atomarer Wasserstoff überführt viele Oxide in Metalle oder Hydride, atomarer Stickstoff reagiert mit Metallen oder Salzen zu Nitriden. Atomarer Sauerstoff addiert leicht an Doppelbindungen unter Bildung von Epoxiden. Viele Plasmareaktionen sind Dimerisierungen von Fragmenten wie die Synthese von Hydrazin aus  $NH_3$ ,  $H_2O_2$  aus  $H_2O$ , Alkanen, Germanen oder Silanen aus  $CH_4$ ,  $GeH_4$  bzw.  $SiH_4$ .



Die analogen Reaktionen verlaufen auch intramolekular unter Ringschluss und ermöglichen neue Synthesen von Carbocyclen und Heterocyclen.



Seit einigen Jahren werden Plasmen zur Oberflächenmodifikation und zur Erzeugung dünner Schichten verwendet. Werden Metalle einem Stickstoffplasma ausgesetzt, so entstehen auf der Oberfläche sehr dünne Nitridschichten. In analoger Weise lassen sich Carbide-, Silicid-, Borid- oder Oxidschichten erzeugen. Organische Festkörper zeigen im Argonplasma schon nach wenigen Sekunden eine hohe Vernetzung in der oberflächennahen Schicht, in  $O_2$  oder  $CO_2$ -Plasmen werden zusätzlich OH- oder CO-Gruppen in die Oberfläche eingeführt. Aus polymerisationsfähigen Substanzen wie  $C_2H_4$  oder  $C_2F_4$  lassen sich im Plasma dünne Filme auf verschiedenen Unterlagen niederschlagen. Die so gebildeten Polymere zeigen wesentlich andere Eigenschaften als die nach konventionellen Verfahren hergestellten Polymere. Viele andere Verbindungen, die unter normalen Bedingungen nicht polymerisieren,

ren, werden durch Plasmen zur Polymerisation gebracht (z. B.  $C_6H_6$ ).

Die Plasmachemie hat in den letzten Jahren eine Fülle von neuen Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt, einige der Synthesen werden bereits im industriellen Massstab durchgeführt. Da die Energieausbeuten günstig liegen (ca. 40 Mol/kWh bei der Acetylen-synthese, 0,5–5 Mol/kWh bei den meisten Eliminierungsreaktionen) und da oft weniger Nebenprodukte anfallen als bei konventionellen Verfahren, sind viele Plasmasynthesen wirtschaftlich interessant und umweltfreundlich.

Autoreferat

## Berner Chemische Gesellschaft

29. Juni 1977

Prof. Dr. K. Grob, ETH-Zürich, EAWAG, 8600 Dübendorf

### Glaskapillar-Gaschromatographie: Modeboom oder Durchbruch?

Es fällt nicht leicht, den plötzlichen Aufschwung der Glaskapillar-Gaschromatographie zu verstehen. Ein Durchbruch methodischer oder apparativer Art kann nicht Ursache sein; die Entwicklung auf beiden Gebieten war seit Jahren lebhaft, aber durchaus stetig. Auch das Bedürfnis auf der Seite der Benutzer stieg nicht sprunghaft. Die zeitliche Koinzidenz der Ausbreitung mit dem Auslaufen der Patente auf Kapillarsäulen ist als eher zufällig zu interpretieren: Aufgrund von Lizenzabkommen waren gute Glaskapillarsäulen schon seit 1968 frei erhältlich; zudem zielt die neue Entwicklung, besonders in den USA, eindeutig in Richtung der Eigenproduktion der Säulen. Die Patente hätten den Aufschwung also nicht wesentlich behindert.

Damit ist man versucht, die Entwicklung zumindest teilweise als Modeströmung zu deuten. Derartige Strömungen pflegen sich automatisch zu normalisieren und brauchen keine Beunruhigung auszulösen. Die heutige euphorische Entwicklung enthält aber Elemente, die uns nicht gleichgültig sein können. Einerseits wird heute mehr versprochen als die Methodik grundsätzlich halten kann; Enttäuschung und daraus folgende Kritik wird kaum ausbleiben. Andererseits besteht bei den Geräteherstellern begrifflicher Weise die Tendenz, auf der Welle zu reiten, indem die Routine-Anwendung als kinderleichte Druckknopfarbeit angepriesen wird. Zu diesem Zwecke müssen wesentliche Teile der Methodik in einer Weise manipuliert werden, welche den wirklichen Wert und die Anwendungsbreite empfindlich vermindern. Nur die weiterhin eher zerstreuten Kenner der Methodik werden davon unberührt bleiben. Wie leider die Erfahrung lehrt, dürfte das verbreitete Image der Methodik einigen Schaden leiden, vergleichbar dem, der vor rund zehn Jahren durch die ungenügende Qualität der Stahlkapillarsäulen hervorgerufen wurde.

Ein wesentlicher Teil des Vortrages (gestützt auf zahlreiche Abbildungen, daher im Referat nur angedeutet) galt der Herleitung der heutigen Situation aus ihren Anfängen um 1959.

Ein beschränkter Durchbruch scheint sich abzuzeichnen, wenn er auch noch nicht als feststehend gelten kann. Er betrifft die Herstellung von Glaskapillarsäulen durch Institute, welche sich eindeutig für Anwendung, nicht für methodische Entwicklung interessieren. Zwei Herstellungsverfahren stehen zur Verwendung durch Nichtspezialisten in Aussicht; beide bewirken eine Aufrauhung der Glasoberfläche vor der Beschichtung mit der flüssigen Phase. Das ältere ist das sog. Kochsalzverfahren. Das Kapillarrohr wird mit eingeschlossenem oder strömendem Chlorwasserstoff auf 300–400° erhitzt, worauf sich die Glasoberfläche mit feinen Kochsalzkristallen bedeckt, sofern ausreichend alkali-haltiges Glas verwendet wurde. Das Verfahren ist naturgemäss stark von der Glassorte und von den Reaktionsbedingungen abhängig. Es besteht aber gute Aussicht, diese Parameter so weit in den Griff zu bekommen, dass das Verfahren praktisch erfolg-sicher wird. Beim zweiten Verfahren wird durch strömendes Kohlendioxid aus einem Film von Bariumhydroxid-Lösung eine Schicht von Bariumcarbonat-Kristallen erzeugt, welche ausschliesslich aus der Glasoberfläche herauswachsen. Das Verfahren ist grundsätzlich unabhängig vom verwendeten Glas und ist auch selbst ausgezeichnet reproduzierbar\*. Da es wesentlich jünger ist, ist es heute unmöglich, seine spätere Stellung neben dem Kochsalzverfahren vorausszusehen.

Die zukünftige Bedeutung der Glaskapillar-Gaschromatographie dürfte in hohem Masse von der Lösung zweier zentraler Probleme abhängen. Das eine Problem ist die Oberflächenaktivität, ein schlecht definierter Begriff, der im weitesten Sinne die Wechselwirkungen zwischen einer Probe-Substanz und der Trägeroberfläche betrifft, d. h. Wechselwirkungen, welche im Idealfalle nicht existieren sollten. In der sog. Deaktivierung, d. h. Verminderung solcher Wechselwirkungen, sind in jüngster Zeit grosse Fortschritte gemacht worden. Eine offene Frage ist nun z. B., ob es möglich sein wird, derart inerte Oberflächen zu erzeugen – und auch stabil zu benetzen! – dass auf derselben Säule freie Carbonsäuren und primäre Amine perfekt analysiert werden können. Die Frage ist also, ob es weiterhin nötig sein werde, zur Analyse freier Carbonsäuren saure Säulen mit all ihren Imponderabilien herzustellen.

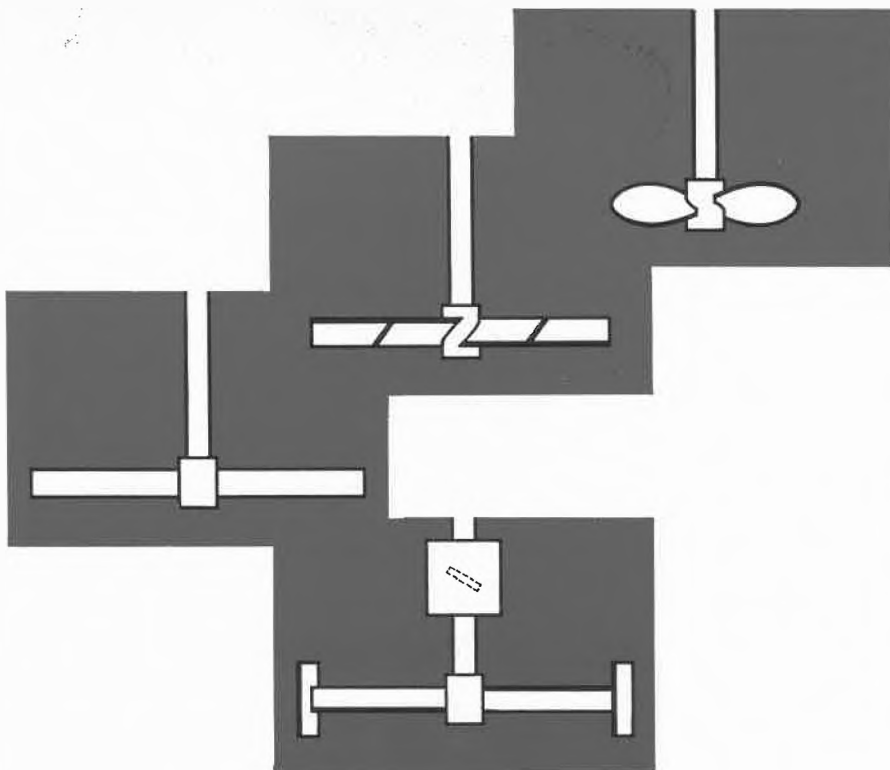
Das zweite, noch zentralere Problem betrifft die Beschickung der Säule mit der Probe. Bei genauerer Betrachtung fällt sehr störend auf, dass auch recht schwerflüchtige Stoffe nur via einen Verdampfungsschritt auf die Säule gebracht werden können. Es ist offenkundig, dass mit zunehmender Schwerflüchtigkeit durch diesen Schritt zunehmende quantitative Streuungen hervorgerufen werden. Zurzeit sind Bemühungen im Gange, die direkte Beschickung der Kapillare zu realisieren. Sowohl die technische Lösung, wie auch die weit stärkere Strapazierung der Säulen bereiten heute Schwierigkeiten, deren Härte noch nicht abschätzbar ist.

\* Vgl. K. und G. Grob: Ein neues Herstellungsverfahren für Glaskapillarsäulen. CHIMIA 31 (1977) 175.

Ende September 1977 erscheint **Handbook of Chemistry and Physics 1977/78** Bestellungen an

58th Edition ca. Fr. 125.–

**Wepf & Co.** Buchhandlung  
Eisengasse 5, 4001 Basel  
Tel. 061 256377, Telex 62027



# HOESCH

## RÜHR- EINRICHTUNGEN

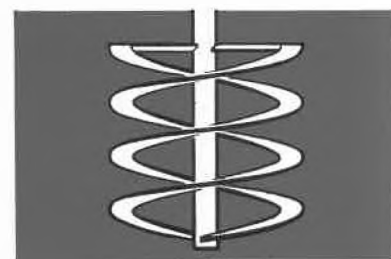
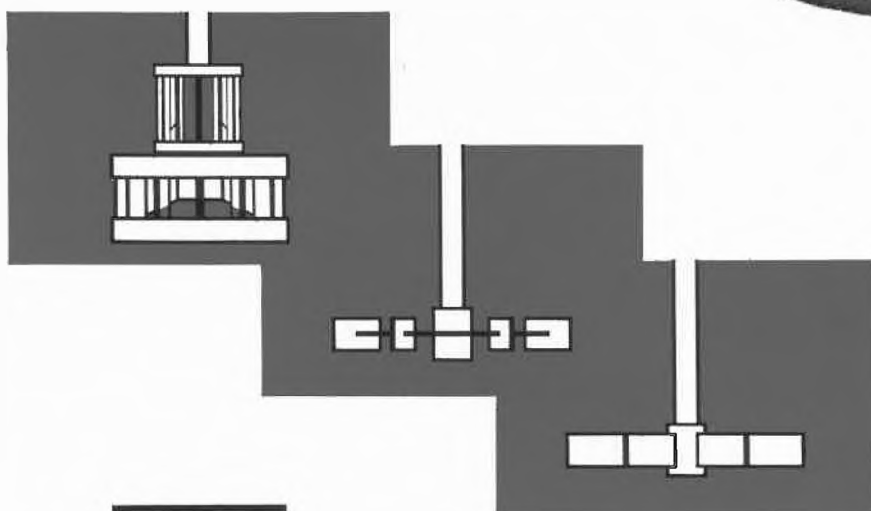
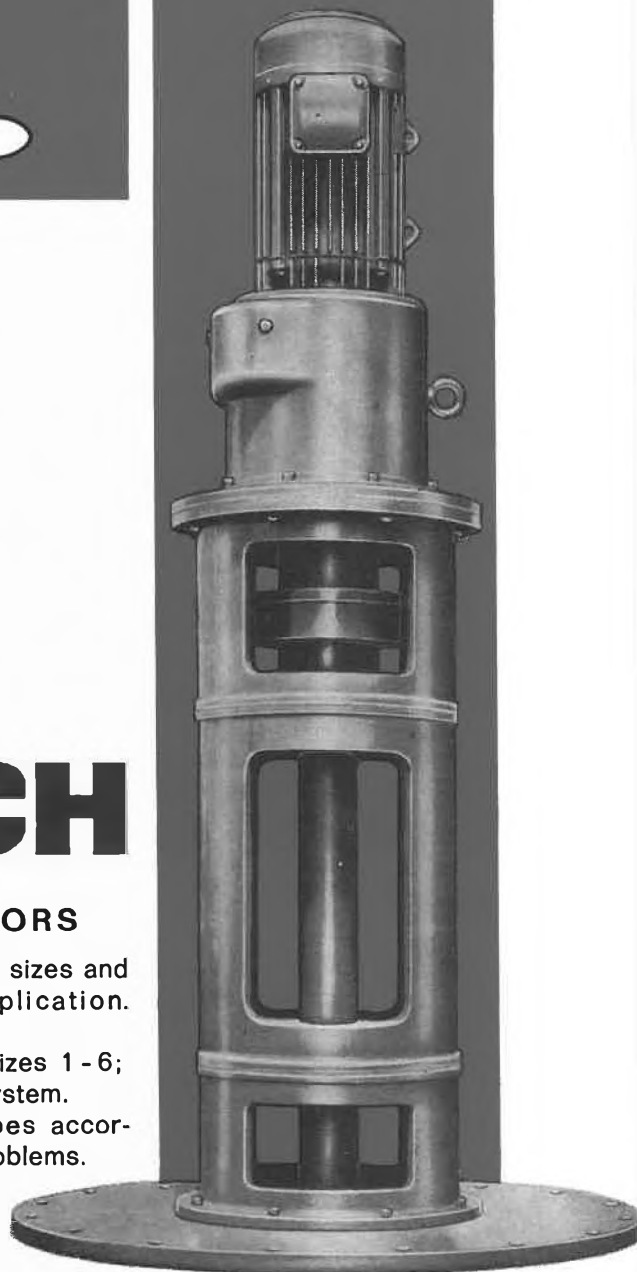
für alle Gefäßgrößen  
und Anwendungs-  
gebiete.  
Normgrößen 1 - 6  
Baukastensystem.  
Rührerformen nach  
Aufgabenstellung.

## AGITATEURS

pour toutes les dimen-  
sions de cuve et tous  
les domaines d'appli-  
cation.  
Dimensions standar-  
disées 1 - 6, système  
en blocs formes  
d'agitateur selon  
problème d'agitation.

## AGITATORS

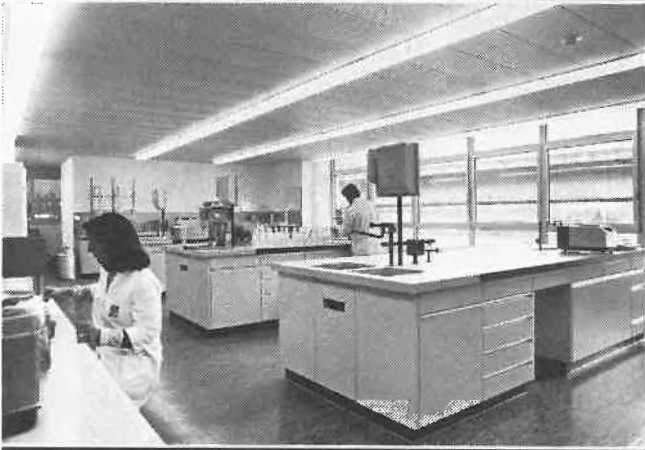
for all tank sizes and  
fields of application.  
Standard sizes 1 - 6;  
modular system.  
Stirrer types accord-  
ing to problems.



**EBERHARD HOESCH & SÖHNE GMBH & CO.**  
POSTFACH 116  
Telefon (02421) 52031

**D 5160 DÜREN**  
Telex 08/33844 ehs d

# Steiner-Laborbau



Unsere Spezialistenteams für Beratung, Planung, Projektierung und Ausführung richten regelmässig in der ganzen Schweiz Labors ein – für Unterricht, Forschung und Industrie, für anspruchsvollste Spezialaufgaben wie für einfache Routine-Untersuchungen. Wir orientieren Sie gerne über unser vielseitiges Angebot. Unser neuer Katalog und weitere Unterlagen stehen Ihnen jederzeit zur Verfügung.

# STEINER

Karl Steiner Laborbau  
Hagenholzstrasse 60, 8050 Zürich  
Telefon (01) 50 10 10

Leserdienst 11

Leserdienst 12▶

Coleman Gerhardt Gronert Haldenwanger Hellige Hellma Herzog Hettich  
Coleman Gerhardt Gronert Haldenwanger Hellige Hellma Herzog Hettich  
Coleman Gerhardt Gronert Haldenwanger Hellige Hellma Herzog Hettich  
Coleman Gerhardt Gronert Haldenwanger Hellige Hellma Herzog Hettich  
Coleman Gerhardt Gronert Haldenwanger Hellige Hellma Herzog Hettich  
Coleman Gerhardt Gronert Haldenwanger Hellige Hellma Herzog Hettich  
Coleman Gerhardt Gronert Haldenwanger Hellige Hellma Herzog Hettich  
Coleman Gerhardt Gronert Haldenwanger Hellige Hellma Herzog Hettich  
Coleman Gerhardt Gronert Haldenwanger Hellige Hellma Herzog Hettich  
Coleman Gerhardt Gronert Haldenwanger Hellige Hellma Herzog Hettich

Struers Vitreosil Whatman Witteg  
Struers Vitreosil Whatman Witteg  
Struers Vitreosil Whatman Witteg  
Struers Vitreosil Whatman Witteg  
Struers Vitreosil Whatman Witteg  
Struers Vitreosil Whatman Witteg  
Struers Vitreosil Whatman Witteg  
Struers Vitreosil Whatman Witteg  
Struers Vitreosil Whatman Witteg  
Struers Vitreosil Whatman Witteg

Mit gut bekannten Namen baut ABS den Rahmen.

\*Laborbedarf von A-Z

Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Reichert Schmidt + Haensch Schott S + S Ströhlein  
Horo Julabo Knick Krüss Merck Mettler Ohaus Pyrex  
Horo Julabo Knick Krüss Merck Mettler Ohaus Pyrex  
Horo Julabo Knick Krüss Merck Mettler Ohaus Pyrex  
Horo Julabo Knick Krüss Merck Mettler Ohaus Pyrex  
Horo Julabo Knick Krüss Merck Mettler Ohaus Pyrex  
Horo Julabo Knick Krüss Merck Mettler Ohaus Pyrex  
Horo Julabo Knick Krüss Merck Mettler Ohaus Pyrex  
Horo Julabo Knick Krüss Merck Mettler Ohaus Pyrex  
Horo Julabo Knick Krüss Merck Mettler Ohaus Pyrex  
Horo Julabo Knick Krüss Merck Mettler Ohaus Pyrex



Auer Bittmann Soulié AG Zürich Basel Genève

8031 Zürich Tel. 01 42 62 55  
8051 Zürich Tel. 01 40 22 88  
4003 Basel Tel. 061 25 29 88  
1227 Carouge Tél. 022 42 32 00



## Wasser-Regulier-Tüllen Mod. Keller

K 3180

- einfaches Regulieren von aussen,
- kein Verkalken, kein Verstopfen,
- kein Rosten, kein Felten.
- Arbeit mit voller Hahnöffnung bei konstantem Wasserdurchlauf- und Druck.
- Sparen von Wasser – und Geld!

Zum Regulieren oder Dosieren der Wassermenge bei Thermostaten und Destillationskühlern  
Zur Niveauregelung bei Wasserbadern.

- kein Abspringen der Wasserschläuche wegen Überdruck.

Ernst Keller & Co AG, Voltastrasse 102, Basel/Schweiz, Telefon 061 44 33 90

GlasKeller

# Praxis, Technik

## Methoden zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen



R. Hochreuter \*  
Sandoz AG, Basel

### Zusammenfassung

Die heute verbreitetsten, in der Praxis benutzten Methoden zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen werden diskutiert und miteinander verglichen. Als Unterscheidungskriterien dienen vor allem das biologische Substrat, die apparative Versuchsanordnung und die analytischen Messverfahren zur Bestimmung des biologischen Abbaues. Auf mögliche Ursachen von Abweichungen in den Ergebnissen bei Vergleichsversuchen wird hingewiesen.

### Résumé

Les méthodes pratiquement les plus largement utilisées aujourd'hui pour l'évaluation de la biodégradabilité de substances organiques sont discutées et comparées. Comme critères de différenciation il faut citer avant tout le substrat biologique, l'appareillage et les procédés analytiques de mesure de la dégradation biologique. Quelques causes possibles de divergences des résultats d'essais comparatifs sont indiquées.

### Summary

Practical methods currently used on a large scale for testing biodegradability of organic compounds were discussed and compared. Distinguishing criteria above all were the biological substrate, experimental test apparatus and the analytical methods for the determination of biodegradation. Possible causes for the differences in the results of comparative experiments were indicated.

### 1. Mikrobiologische Grundlagen der Abbaubarkeitsprüfungen

Die Voraussetzung jeder Prüfung einer organischen Verbindung auf die biologische Abbaubarkeit bildet das Vorhandensein von Mikroorganismen. Dabei handelt es sich vor allem um verschiedene Arten von Bakterien, die in der Lage sind, in Gegenwart von Enzymen organische Verbindungen teils in Biomasse umzuwandeln oder bis zur Mineralisation abzubauen. Dieser Abbau kann sowohl in Anwesenheit von Sauerstoff als auch ohne Sauerstoff erfolgen. Im ersten Fall spricht

man von einem aeroben Abbau im zweiten Fall von einem anaeroben Abbau.

Ein schematischer Überblick eines aeroben biologischen Abbaues ist in der Abb. 1 dargestellt.

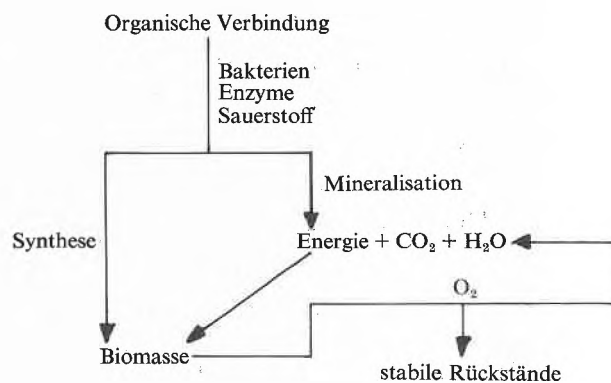


Abb. 1: Schema eines aeroben biologischen Abbaues.

Die am Abbau beteiligten Enzyme weisen vor allem folgende Eigenschaften auf: Sie sind substratspezifisch, d. h. jedes Enzym verarbeitet nur eine bestimmte Gruppe von Verbindungen, und wirkungsspezifisch, d. h. das Enzym führt an seinem Substrat nur einen möglichen Umwandlungsprozess durch, z. B. Abspaltung von Wasserstoff oder Aminogruppen usw. [1].

Im Zusammenhang mit diesen charakteristischen Enzymeigenschaften sind auch die Begriffe Adaption und Inhibition zu sehen, wobei unter Adaption die Angeöhnungszeit zu verstehen ist, die von Mikroorganismen aufgewendet werden muss, um für eine neue Verbindung ein spezifisches Enzympotential zur Verfügung zu stellen, während mit Inhibition ein mikrobieller Abbau umschrieben wird, der wesentlich langsamer verläuft als dieses nach Beimpfung mit geeigneten Organismen erwartet werden kann.

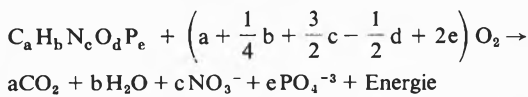
Beim aeroben biologischen Abbau wird Sauerstoff verbraucht, wie das in der Abb. 2 oben in einer allgemeinen Reaktionsgleichung formuliert ist. An den Beispielen Methan und Oxalsäure ist auch der beim Abbau recht unterschiedliche Sauerstoffverbrauch ersichtlich.

Der anaerobe biologische Abbau ist am Beispiel Glukose skizziert, wobei die Hauptprodukte Kohlendioxid und Methan bilden.

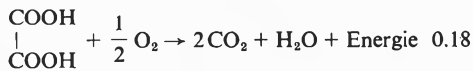
Der Begriff «biologische Abbaubarkeit» wird unterschiedlich interpretiert und soll kurz erläutert werden. Oft wird unter biologischer Abbaubarkeit nur der sogenannte primäre biologische Abbau verstanden, d. h. die durch einen partiellen Abbau bedingte funktionelle Elimination und die damit verbundene Änderung spezifischer physikalischer Eigenschaften, z. B. der Ober-

\* Dr. R. Hochreuter, Sandoz AG, Postfach, CH-4002 Basel

## Aerober biologischer Abbau



Beispiele: Sauerstoffverbrauch (in g/g Eddukt)



## Anaerober biologischer Abbau

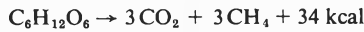


Abb. 2: Sauerstoffverbrauch beim aeroben biologischen Abbau. Anaerober biologischer Abbau am Beispiel Glukose.

flächenaktivität einer Verbindung, wodurch ein Produkt für die Umwelt als akzeptabel erachtet wird. Der vollständige biologische Abbau umfasst jedoch eine Mineralisation und die Umwandlung in die in den Mikroorganismen vorkommenden Metaboliten. Schliesslich ist neuerdings auch von biologischer Eliminierung die Rede, womit die Elimination einer organischen Verbindung aus dem wässrigen Milieu während des biologischen Abbautests umschrieben wird. Unter diesen Begriff fallen sowohl der eigentliche biologische Abbau als auch die Adsorption an den Schlamm sowie eine Elimination durch Flüchtigkeit usw.

## 2. Prüfmethode

Die eigentlichen Prüfmethode lassen sich in drei Gruppen einteilen, nämlich Standteste, halbkontinuierliche und kontinuierliche Testmethoden.

## 2.1 Standteste

Am bekanntesten sind wohl die auf einem nicht kontinuierlichen System basierenden sogenannten Standtests (Tabellen 1, 2). Von diesen dürfte der Flusswassertest (River-die-away) [2] wohl eine der ältesten und einfachsten Methoden zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von organischen Verbindungen darstellen.

Die zu prüfende Substanz wird in natürlichem Flusswasser gelöst; man verfolgt ihre Abnahme unter aeroben Bedingungen. Der Test wird in geschlossenen Standflaschen durchgeführt und erfordert nur einen minimalen Aufwand.

Diese Testmethode hängt jedoch wesentlich vom verwendeten Wasser, der Anfangszahl der Mikroorganismen, ihrer Zusammensetzung, den Adaptionsmöglichkeiten, der Konzentration der Prüfsubstanz und ihrer Toxizität, der Sauerstoffversorgung, der Temperatur usw. ab. Vorschläge zur Verbesserung dieses Tests betreffen vor allem eine bessere Sauerstoffversorgung durch Schütteln, Rühren und Einblasen von Luft, sowie durch zusätzliche Impfung mit Belebtschlamm-Bakterien.

Tabelle 1: Vergleichende Parameter zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit, Standteste I

Parameter	Flusswassertest (Hammerton 1955)	SDA-Vortest (Shake Culture 1965)	Geschlossener Flaschentest (Fischer 1974)
Impfung	Flusswasser	Flusswasser Abwasser Luft	Belebtschlamm Erdsuspension Tropfkörper
Voradaption	ja	ja	nein
Milieu	Flusswasser	synthetisches Wasser	synthetisches Wasser
Temperatur	20–25 °C	25 ± 3 °C	20 °C
Organischer Nährstoff-zusatz	nein	Hefeextrakt	nein
Testsubstanz (mg/l)	1–10	30	1–10
Versuchsdauer	bis 8 Wochen	8 Tage	30 Tage
Vergleichssubstanz	keine	LAS	ABS + TBS + LAS
Apparatur	geschlossene Flaschen	offene Flaschen geschüttelt	geschlossene Flaschen

Im Gegensatz zum Flusswassertest wird beim Schüttelflaschentest der Soap and Detergent Association (SDA) [3] «synthetisches Wasser», d. h. destilliertes oder entmineralisiertes Wasser mit Mineralsalzzusätzen, verwendet. Ausserdem wird noch als spezieller organischer Nährstoff 0,3 g/l Hefeextrakt zugesetzt. Die Mikroorganismen werden in Form einer Impfung aus Abwasser, Belebtschlamm, Erde usw. eingebracht (1 ml/100 ml Prüflösung). Vor der eigentlichen Abbauprüfung, die 8 Tage dauert, erfolgt eine Adaption der Mikroorganismen an die Testsubstanz. Die Apparatur besteht aus Erlenmeyerflaschen, die mit Watte abgeschlossen sind und auf einer Maschine geschüttelt werden. Bei diesem Test ist die benutzte Prüfkonzentration von 30 mg/l relativ hoch. Positiv zu bewerten ist der zur Kontrolle durchzuführende Parallelversuch mit Laurylalkoholsulfat als Vergleichssubstanz.

Als weitere Standmethode ist der geschlossene Flaschentest nach W. K. Fischer (1974) [4] zu erwähnen. Dieser Standtest unterscheidet sich vom vorangehenden im wesentlichen dadurch, dass

- keine adaptierten Kulturen und
- keine organischen Nährstoffe

verwendet werden. Die Prüfsubstanz-Konzentration beträgt nur 1–10 mg/l, und als Vergleichssubstanzen werden stets drei Tenside, nämlich Alkylbenzolsulfonat (ABS), Tetrapropylbenzolsulfonat (TBS) und Laurylalkoholsulfat (LAS) verwendet.

Für die Versuche werden Flaschen von 250–300 ml Inhalt mit Schliffstopfen benutzt, die in einem Wasserbad

unter Lichtabschluss bei 20 °C gehalten werden. Die Prüfung der Abbaubarkeit erfolgt nach 0, 5, 15 und 30 Tagen. Vorteilhaft bei dieser Methode ist die einfache Versuchsanordnung, der Einsatz einer einzigen C-Quelle in geringer Konzentration und die Parallelversuche mit leicht und schwer abbaubaren Detergentien.

Tabelle 2: Vergleichende Parameter zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit, Standteste 2

Parameter	OECD-Vortest 1971	Standardmethode Hoechst 1974
Impfung	Abwasser Erdsuspension	Belebtschlamm
Voradaption	nein	nein
Milieu	synthetisches Wasser	Leitungswasser NH <sub>4</sub> Cl* NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O
Temperatur	25 ± 1 °C	22 ± 3 °C
Organischer Nährstoffzusatz	nein	Harnstoff*
Testsubstanz (mg/l)	5	400–1000
Versuchsdauer	3 Wochen	14 Tage
Vergleichssubstanz	ABS + TBS	–
Apparatur	offene Flaschen geschüttelt	zylindrisches Gefäß (4 l) mit Rührer und Belüftung

\* NH<sub>4</sub>Cl oder Harnstoff

Ein wenig aufwendiger und leicht durchführbarer Test wurde 1971 von einer Expertengruppe der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) empfohlen [5]. Es handelt sich dabei um einen *offenen Flaschentest*, bei dem nur synthetisches Wasser verwendet wird. Für die Impfung werden Bakterien aus Abwasser oder Erdsuspension eingesetzt, und die Konzentration der Prüfsubstanz beträgt 5 mg/l. Die Versuchsdauer beträgt 3 Wochen (nach erfolgter Adaption). Als Vergleichssubstanzen werden das leicht abbaubare lineare Alkylbenzolsulfonat Marlon A und das schwer abbaubare Tetrapropylbenzolsulfonat (TBS) eingesetzt. Die Temperatur beträgt 25 ± 1 °C. Die Apparatur besteht aus einer Schüttelmaschine mit Erlenmeyerflaschen (2000 ml).

Als neue, ebenfalls sehr einfache Abbaumethode, die gut reproduzierbare Ergebnisse liefert, sei noch die 1974 veröffentlichte *Standversuch-Methode der Farbwerke Hoechst* erwähnt (Tabelle 2), die auch von der ETAD empfohlen wird [6]. Im Gegensatz zu den bereits erwähnten Methoden ist die Substanzkonzentration hier sehr hoch. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass diese Konzentration der Belastung eines mittelstark verschmutzten Produktionsabwassers entspricht, die Konzentration von gelösten Stoffwechselprodukten des Belebtschlammes im Vergleich zur eingebrachten Substanzkonzentration niedrig ist und die hohen Substanzmengen in einem analytisch günstig erfassbaren Bereich

liegen. Selbstverständlich ist bei solch hohen Konzentrationen vor allem auf eine mögliche Inhibition durch toxische Verbindungen zu achten.

## 2.2 Halbkontinuierliche und kontinuierliche Testmethoden

Eine in den USA weitverbreitete halbkontinuierliche biologische Abbaumethode ist der *von der Soap and Detergent Association standardisierte Bestätigungstest* [7]. Wie aus der Tabelle 3 hervorgeht, dient als biologisches Medium ein synthetisches Abwasser, bestehend aus Leitungswasser mit Zusatz von Nährlösung, Fleischextrakt, Dikaliumhydrogenphosphat, Ammoniumsulfat und Belebtschlamm. Die Mischung wird zusammen mit der Prüfsubstanz in ein spezielles Belüftungsgefäß gebracht und während 23 h belüftet. Dann lässt man den Schlamm sich absetzen und entfernt die obenstehende Flüssigkeit. Der zurückbleibende Schlamm wird durch Zusatz von frischem synthetischem Abwasser und neuer Prüfsubstanz auf das ursprüngliche Volumen gebracht und die biologische Abbaubarkeit durch die Abnahme an oberflächenaktivem Produkt pro Zyklus bestimmt.

Kontinuierliche Methoden sind im allgemeinen eher aufwendig. Sie kommen jedoch der Klärpraxis mit Belebtschlamm am nächsten. Die bekannteste kontinuierliche Methode dürfte wohl *der dem deutschen Detergentientest* [8] entsprechende und *von der OECD 1971 international empfohlene Bestätigungstest* [9] sein (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3: Vergleichende Parameter einer halbkontinuierlichen und kontinuierlichen Testmethode

Parameter	Testmethode halbkontinuierlich SDA-Bestätigungstest (1965)	Testmethode kontinuierlich OECD-Bestätigungstest (1971)
Impfung	Belebtschlamm	Luft
Voradaption	ja	nein
Milieu	Leitungswasser K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Leitungswasser NaCl, CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O, MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O
Temperatur	22–28 °C	18–30 °C
Organischer Nährstoffzusatz	Glukose Nährlösung Fleischextrakt	Pepton Fleischextrakt Harnstoff
Testsubstanz (mg/l)	20	20
Abbauzeit für Produkt	24 h	3 h
Versuchsdauer	7 Tage	21 Tage (nach Adaption)
Apparatur	Belüftungsgefäß (1,5 l)	Vorratsgefäß (30 l) Dosiereinrichtung Belüftungsgefäß (3 l) Absetzgefäß Sammelgefäß (30 l)

Verwendet wird Leitungswasser mit Mineralsalzen und Nährstoffzusatz, ähnlich wie im Bestätigungstest der Soap and Detergent Association. Im Gegensatz dazu erfolgt die Beimpfung jedoch mit Luftbakterien, und die Adaption ist in den Prüfversuch einbezogen. Die Menge an Prüfsubstanz beträgt 20 mg/l. Der Abbau wird mit Hilfe der täglichen prozentualen Produkt-Abnahme zwischen Zu- und Ablauf bestimmt, und zwar beginnend mit dem Ende der Adaptionszeit. Dann wird aus weiteren 21 aufeinanderfolgenden Tages-Abbauwerten der Abbau im Mittel errechnet. Das apparative Prinzip ist aus der Abb. 3 zu ersehen. Das Belebtschlammbecken und das Absetzbecken sind getrennt angeordnet und durch eine Luftpumpe verbunden. Die Aufenthaltszeit im Belebtschlammbecken beträgt 3 Stunden, entsprechend dem täglich zufließenden Abwasser (24 l) und dem 3 Liter umfassenden Volumen des Belüftungsbeckens.

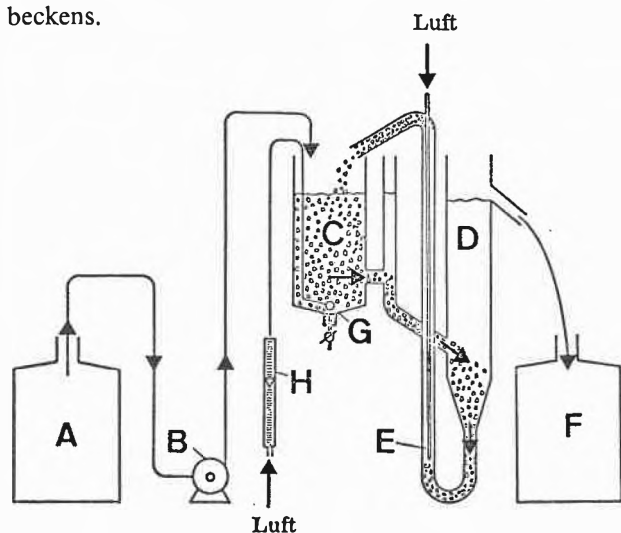


Abb. 3: Apparatur des OECD-Bestätigungstestes zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit.

A = Vorratsgefäß (30l)                      E = Mammutpumpe  
 B = Dosiereinrichtung                    F = Sammelgefäß (30l)  
 C = Belüftungsgefäß (Füllung 3l)      G = Fritte  
 D = Absetzgefäß                          H = Luftmengenmesser

### 3. Analysenverfahren

Der hauptsächlichste analytische Parameter zur Bestimmung des biologischen Abbaues stellt die Verfolgung der Substratabnahme dar, wozu sowohl substratspezifische wie substratunspezifische Methoden dienen (Tab. 4).

Von den substratspezifischen Analysenverfahren ist die Bestimmung der methylenblauaktiven Substanz (MBAS) die weitaus wichtigste Nachweismethode [10, 11]. Sie ist gruppenspezifisch für viele anionaktive Verbindungen und hat sowohl für den international empfohlenen OECD-Abbautest sowie für die meisten übrigen Methoden Gültigkeit. Dabei handelt es sich um eine photometrische Messung des aus der anionaktiven Substanz und dem kationischen Farbstoff Methylenblau gebildeten chloroformlöslichen Salzes. Der mit dieser

Methode ermittelte biologische Abbau bedeutet demnach die unter den Testbedingungen auftretende Abnahme an methylenblauaktiver Substanz (in Prozenten).

Tabelle 4: Wichtigste analytische Parameter zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit

Analytik	Kenngrosse	Kurzbezeichnung
Substrat-Abnahme:		
- substratspezifisch	methylenblauaktive Substanz	MBAS
	wismutaktive Substanz	BiAS
- substratunspezifisch	chemischer Sauerstoffbedarf totaler	CSB (COD)
	Sauerstoffbedarf totaler organischer Kohlenstoff	TSB (TOD)
	gelöster organischer Kohlenstoff	TOC
	DOC	DOC
O <sub>2</sub> -Verbrauch	biologischer Sauerstoffbedarf	BSB (BOD)

Ein biologischer Abbau im Sinne einer oxidativen Mineralisierung wird mit dieser Methode naturgemäss nicht oder nur zum Teil erfasst, da es nur verhältnismässig geringer Veränderungen am hydrophoben Teil des Moleküls bedarf, um die Grenzflächenaktivität zu beseitigen. Es ist also durchaus möglich, dass eine vollständige Abbaubarkeit vorgetäuscht werden kann, während die ganze ursprünglich anionaktive Substanz durch Teiloxidation in andere Produkte umgewandelt wird, die mit der Methylenblaumethode nicht mehr erfasst werden und deren Wirkung auf die Umwelt unbekannt ist. Wir erhalten keinen genügenden Aufschluss über den tatsächlichen Gesamtmetabolismus eines Stoffes, über mögliche Intermediärprodukte, stabile Metaboliten oder sogar die völlige Mineralisation. Ein weiteres Problem besteht auch darin, dass Abbauergebnisse für verschiedene Substanzen mit stoffklassenspezifischen Analysenmethoden im Hinblick auf den tatsächlichen Abbau nicht direkt untereinander vergleichbar sind, auch wenn sie gleichen prozentualen Abbau aufweisen.

Diese Feststellungen gelten in gleichem Masse auch für die Analytik von nichtionogenen Tensiden durch Ermittlung der wismutaktiven Substanz nach Wickbold [12]. Dieses Analysenverfahren besteht aus den folgenden Reaktionsschritten:

1. Anreicherung des Tensids durch Ausblasen in Äthylacetat
2. Fällern mit modifiziertem Dragendorffschem Reagens (H<sub>2</sub>BiJ<sub>4</sub> + BaCl<sub>2</sub>)
3. Lösen des Tensid-Ba (BiJ<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komplexes in Ammoniumtartratlösung

#### 4. Potentiometrische Titration des Wismuts mit Pyrrolidindithiocarbamatlösung.

Diese Methode gilt für Äthylenoxidaddukte mit 6–30 Äthylenoxideinheiten.

Von den nicht substratspezifischen Methoden ist die *Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs beim oxidativen Abbau* (BSB, englisch BOD) am weitesten verbreitet [13]. Im allgemeinen wird der Sauerstoffverbrauch nach 5 Tagen (= BSB<sub>5</sub>) ermittelt, wobei der Sauerstoffgehalt der Testlösung nach dieser Zeit mindestens noch 2 mg/l betragen sollte. Die Sauerstoffbestimmung kann massanalytisch mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung oder mit Hilfe einer Sauerstoffelektrode vorgenommen werden. Weniger häufig benutzt werden respiratorische Messungen des Sauerstoffverbrauches, wie es beispielsweise das Warburg-Verfahren darstellt [14]. Hierbei wird in einem geschlossenen System das als Endprodukt der Bakterienatmung entstehende Kohlendioxid in Kaliumhydroxidlösung absorbiert, wobei der gemessene Druckabfall dem verbrauchten Sauerstoff entspricht.

Die Abnahme einer in Wasser gelösten organischen Verbindung kann auch durch chemische Oxidation verfolgt werden. Hierzu dienen vor allem *nass-chemische Oxidationsverfahren, mit welchen der chemische Sauerstoffbedarf* (CSB, englisch COD) ermittelt wird.

Die bekannteste und beste dieser Methoden ist die Oxidation mit Kaliumdichromat in Gegenwart von Silbersulfat als Katalysator [15]. Nach erfolgter Oxidation wird das überschüssige Dichromat mit Ammonium-Eisen (II)-Sulfat und Ferroin als Indikator bestimmt. Problematisch ist das Verfahren insofern, als nicht alle organischen Verbindungen auf diese Weise vollständig oxidierbar sind, und besonders auch, weil bei den Heteroatomen wie Stickstoff und Schwefel enthaltenden Verbindungen die Oxidationsstufe bei Versuchsende unbekannt ist. So wird beispielsweise Pyridin nur in geringem Masse und Harnstoff überhaupt nicht oxidiert.

Neuerdings bietet sich auch ein *Trockenverbrennungsverfahren* an, wobei die organische Substanz bei 900 °C über Platinkatalysatoren im Sauerstoffstrom verbrannt und der Sauerstoffverbrauch direkt ermittelt wird [16]. Diese Kenngrösse wird oft als *totaler Sauerstoffbedarf* (TSB, englisch TOD) bezeichnet. Schwierigkeiten bestehen auch hier bezüglich der unterschiedlichen Oxidation von organischen Verbindungen, die Heteroatome aufweisen. Zum Beispiel wird Schwefel zu Schwefeldioxid oxidiert und Nitrat zu Stickoxid (NO) reduziert.

Eine ebenfalls neuere, sehr nützliche und einfache Methode zum Nachweis des biologischen Abbaues organischer Verbindungen, besteht in der *Messung des*

*totalen organischen Kohlenstoffes* (TOC = Total Organic Carbon) oder des nach Membran-Filtration der Testlösung ermittelten *gelösten organischen Kohlenstoffes* (DOC = Dissolved Organic Carbon) [17]. Das Prinzip dieser Methode besteht in der katalytischen Verbrennung der organischen Substanz bei hohen Temperaturen zu Kohlendioxid, das direkt als Kenngrösse ermittelt wird.

Der Vorteil dieser Methode beruht darauf, dass sie Aufschluss gibt über den Anteil des ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffes, der beim biologischen Test wirklich zu Kohlendioxid mineralisiert worden ist und dass, im Gegensatz zur Bichromatmethode (CSB), alle organischen Kohlenstoffverbindungen erfasst werden. Hingegen ist eine Teiloxidation nicht bestimmbar, was zum Beispiel (im Vergleich zu substanzklassenspezifischen Analysenmethoden) zu einer Unterbewertung der Abbaubarkeit führen kann, wenn unter biologischem Abbau der sogenannte primäre biologische Abbau verstanden wird.

Abschliessend kann gesagt werden, dass heute eine grosse Auswahl an Abbaumethoden und Analysenverfahren vorliegt, die zwar bei gut abbaubaren Verbindungen zu weitgehend übereinstimmenden Resultaten führen, jedoch bei nur mässig abbaubaren Verbindungen oft starke Streuungen zeigen, die vermutlich in der unterschiedlichen Konzentration und Aktivität der verwendeten Mikroorganismen begründet sind.

#### Literatur

- 1 H. Schlegel: Allgemeine Mikrobiologie, Thieme, Stuttgart 1972.
- 2 C. Hammerton: J. appl. Chem. 5 (1955) 517.
- 3 SDA Subcommittee on Biodegradation Test Methods: J. Am. Oil. Chem. Soc. 42 (1965) 986.
- 4 W. K. Fischer: Wasser- und Abwasser-Forschung 7 (1974) 99.
- 5 OECD-Screening Test Procedure: Pollution by Detergents, OECD, Paris, 1971, 16.
- 6 R. Zahn und A. Wellens: Chemiker-Ztg 98 (1974) 228.
- 7 SDA Subcommittee on Biodegradation Test Methods: J. Am. Oil. Chem. Soc. 42 (1965) 990.
- 8 Deutsches Detergentengesetz vom 12.12.1962, Bundesgesetzblatt Nr. 29, Teil I, 97.
- 9 OECD-Confirmatory-Test Procedure: Pollution by Detergents, OECD, Paris (1971) 28.
- 10 J. Longwell: Analyst 80 (1955) 167.
- 11 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, Washington, 1975, 600.
- 12 R. Wickbold: Tenside, 9 (1972) 173.
- 13 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, Washington, 1975, 543.
- 14 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, New York, 1960, 396.
- 15 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, Washington, 1975, 550.
- 16 E. D. Wood: Amer. Chem. Soc., Meeting Houston, 1970.
- 17 R. M. Emery: J. Water Poll. Contr. Fed. 43 (1971) 1834.

## Mechanismen der Lithentwicklung\*



H. Zwicky \*\*  
Typon AG, Burgdorf

Das Verhältnis der drei wichtigsten Druckarten Buchdruck, Offsetdruck und Tiefdruck beträgt umsatzmässig betrachtet in Europa 53 : 30 : 17.

Dieses Verhältnis ist über längere Zeit erstaunlich konstant geblieben und ist auch in den verschiedenen Ländern ungefähr gleich.

Während im Tiefdruck die Lithmaterialien nur geringe Anwendung finden, sind sie beim Buch- und Offsetdruck Hauptträger des photographischen Teiles. Die Kostenanteile für Filme liegen beim Buch- und Offsetdruck zudem wesentlich höher als beim Tiefdruck. Die Reproduktionstechnik ist deshalb heute in grossem Masse auf den Lithprozess angewiesen. Man schätzt den Jahresumsatz an Lithmaterialien in der Schweiz auf ca. 30 Millionen SFr., in Westeuropa ca. 1 Milliarde und in den USA ca. 2 Milliarden. Wieviel er weltweit beträgt, ist schwer zu sagen. Mit den Oststaaten, Japan, Südamerika usw. dürfte der Umsatz auf jeden Fall über 5 Milliarden SFr. liegen. Dazu kommen noch ungefähr 10% für die Verarbeitungsmaterialien.

Bedenkt man weiter, dass der Kostenanteil der photographischen Filme am Druckerzeugnis unter 10% liegt, so kann man dem hier zu diskutierenden Lithprozess die wirtschaftliche Bedeutung sicher nicht absprechen. Dabei ist man mit diesem Lithprozess eigentlich gar nicht zufrieden! Man möchte gerne ein stabileres, besser reproduzierbares Verfahren. Die Anstrengungen, diesem Wunsche zu entsprechen, sind gross. Verbesserungen wurden auch erzielt, doch sind die Schwierigkeiten grundsätzlicher Art. Die folgende Diskussion der Entwicklungsmechanismen wird dies deutlich zeigen.

Lithmaterialien, verarbeitet in Lithentwicklern, zeichnen sich durch eine besonders steil verlaufende Schwärzungskurve aus (Abb. 1). Sie sind deshalb prädestiniert zur kontrastreichen Wiedergabe geringer Dichteunterschiede, wie dies beim Aufrastern eines Halbtonbildes notwendig ist, und sie eignen sich natürlich auch vor-

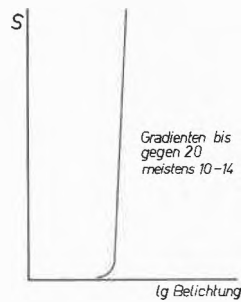


Abb. 1:  
Schwärzungskurve eines Lithfilmes entwickelt in einem Lithentwickler (schematisch).

züglich zur Herstellung von Strich- und Rasterkopien. Dies sind alles Forderungen, wie sie vom Buch- und Offsetdruck gestellt werden.

Einleitend zur Diskussion der vorgeschlagenen Mechanismen der Lithentwicklung sollen die beobachtbaren Gegebenheiten anhand der drei folgenden Fragen kurz erörtert werden:

1. Wie unterscheidet sich der Reaktionsablauf einer Lithentwicklung von dem einer konventionellen (superadditiven) Entwicklung?
2. Welche Bedingungen begünstigen eine Lithentwicklung?
3. Welche Bedingungen verunmöglichen eine Lithentwicklung?

Zu 1.

Die Abb. 2 zeigt die Schwärzungszunahme von zwei gleich belichteten Flächen, für die konventionelle (A) und die Lithentwicklung (B), in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit. Die Deckkraft des entwickelten Silbers ist für Lithschichten über den ganzen Schwärzungsbereich annähernd konstant. Die in den Abbildungen angegebenen Dichtewerte sind deshalb nahezu proportional zu den abgeschiedenen Silbermengen. Die Silberabscheidung bei der Lithentwicklung weist eine ausgesprochene Induktionsphase auf. Ist einmal ein Dichtewert von ca. 0,2 erreicht, setzt eine rasche Durchreduktion aller belichteten Silberhalogenidkörner ein,

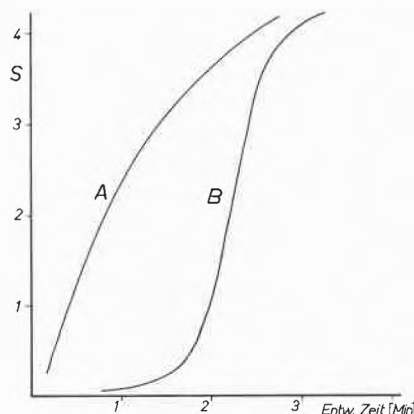


Abb. 2: Abscheidungs geschwindigkeit des Silbers (Dichte-Zunahme) gleich belichteter Flächen für eine konventionelle (A) und eine Lithentwicklung (B).

\* Kolloquiumsvortrag, gehalten am Photographischen Institut der ETH-Z am 5. Mai 1977.

\*\* Dr. H. Zwicky, Leiter der Forschung und Entwicklung, Typon AG für Photographische Industrie, CH-3400 Burgdorf.

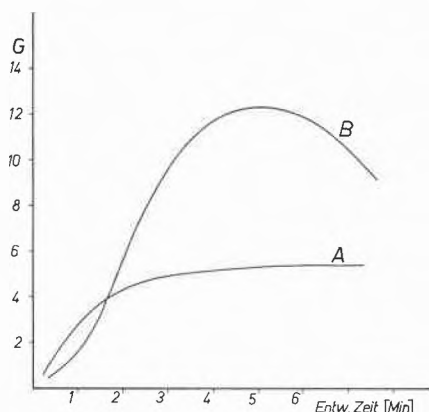


Abb. 3: Gradientenänderung in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit für eine konventionelle (A) und für eine Lithentwicklung (B).

und nach 1–1½ Minuten kommt die Reaktion zum Abschluss. Ein zweiter charakteristischer Unterschied zwischen den beiden Entwicklungsarten finden wir bei der Gradientenänderung im Laufe der Entwicklung (Abb. 3). Während bei der superadditiven Entwicklung (A) ein rascher Gradientenanstieg mit einer anschließenden starken Abflachung festzustellen ist, wird in der Lithentwicklung bei viel höheren Werten ein ausgeprägtes Maximum durchschritten. Für die praktischen Anwendungen ist einzig der Bereich um den Maximalwert brauchbar. Ein optimales Ergebnis erhalten wir nur dann, wenn die Entwicklung in vollem Gange ist. Darin liegt einer der Hauptgründe für die relativ schlechte Reproduzierbarkeit der Lithentwicklung.

#### Zu 2.

Lithentwickler sind reine Hydrochinonentwickler. Allenfalls kann man an dessen Stelle noch einfach substituierte Hydrochine wie Methyl- oder Chlorhydrochinon verwenden. Um einen guten Litheffekt zu erzielen, benötigt man eine niedrige Sulfitkonzentration. Mit zunehmender Sulfitkonzentration wird der Litheffekt weniger ausgeprägt. Die niedrige Sulfitkonzentration erreicht man durch Anwendung des hydroxymethansulfonsauren Natriums (Formaldehydbisulfit). Verbrauchtes Sulfit (Luftoxidation und Bildung von Hydrochinonsulfonsäure aus Chinon) wird immer wieder über das folgende Gleichgewicht nachgeliefert:

$$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{NaHSO}_3$$

Schliesslich zeigen Lithentwickler eine sehr hohe Empfindlichkeit auf Änderungen der Wasserstoff- und Bromidionenkonzentration. Diese Einflüsse äussern sich hauptsächlich in der zeitlichen Ausdehnung oder Verkürzung der Induktionsphase. Die schnelle Durchreduktion wird nur wenig beeinflusst. So wird z. B. das Einsetzen der schnellen Silberabscheidung beim Absenken des Entwickler-pH-Wertes von 10,5 auf 10 von 2 auf 5½ Minuten verzögert. Die gleiche pH-Änderung in einem superadditiven Entwickler bewirkt aber zum Erreichen des gleichen Entwicklungszustandes nur eine Verzögerung von ca. 1½ auf 2 Minuten. Von der Film-

seite her sind silberchloridreiche Schichten wesentlich günstiger als bromidreiche. Die Chlorid-Bromidverhältnisse bei handelsüblichen Schichten liegen meistens zwischen 70 und 90 % Silberchlorid und im allgemeinen unter 1% Silberjodid. Der Rest ist Silberbromid. Bindemittelarme Schichten sind geeigneter als bindemittelreiche. Ein kleiner Abstand von Korn zu Korn wirkt sich also günstiger aus.

Schichten, die in konventionellen Entwicklern steil arbeiten, eignen sich besser. Die Körner sollten alle etwa die gleichen photographischen Eigenschaften besitzen. Feinkörnige, monodisperse Emulsionen sind günstiger als grobkörnige mit einer breiten Korngrößenverteilung. Eine hohe spezifische Oberfläche des Silberhalogenides ist vorteilhaft.

Lithfilme sind alle relativ stark gehärtet und besitzen eine ziemlich geringe Schichtquellung im Entwickler. Dies bedeutet aber nicht, dass der Lithmechanismus bei einer höheren Schichtquellung nicht mehr möglich ist. Die stärkere Quellung verzögert aber das Einsetzen der schnellen Reduktionsphase. Einmal angelaufen ist dann der Reaktionsablauf wieder gleich wie bei niedriger Quellung.

Ähnliche Ergebnisse erhält man bei der Variation der Packungsdichte der Körner. In diesem Falle ist es allerdings schwieriger und aufwendiger, sauber vergleichbare Versuchsbedingungen zu erreichen. Schliesslich erhält man eine wesentliche Qualitätsverbesserung, wenn man die Lithentwicklung in Gegenwart kleiner Mengen von Polyalkylenoxiden durchführt. PEO sind in superadditiven Entwicklern Entwicklungsbeschleuniger. In Hydrochinonentwicklern wirken sie ausgesprochen entwicklungsverzögernd. Eine Verlängerung der Induktionsphase unter Erhaltung der hohen Abscheidungs-geschwindigkeit in der schnellen Phase gibt eine Verbesserung der Litheigenschaften (Abb. 4).

#### Zu 3.

Die Anwesenheit von zu Hydrochinon superadditiven Entwicklungskomponenten verunmöglicht eine Lithentwicklung. Metol oder Phenidon als superadditive

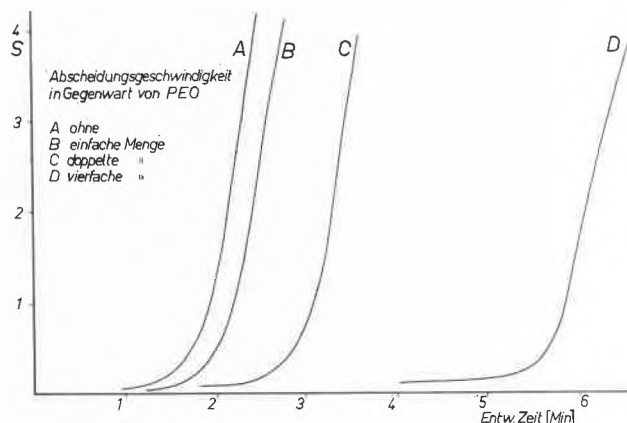
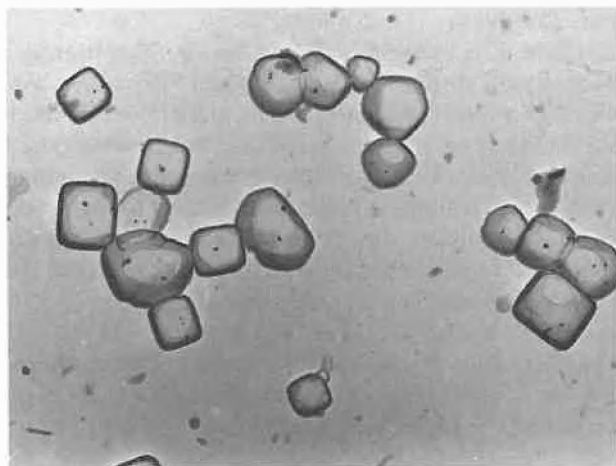


Abb. 4: Der Einfluss von Polyäthylenoxiden auf die Silberabscheidungsgeschwindigkeit mit Lithentwicklern.

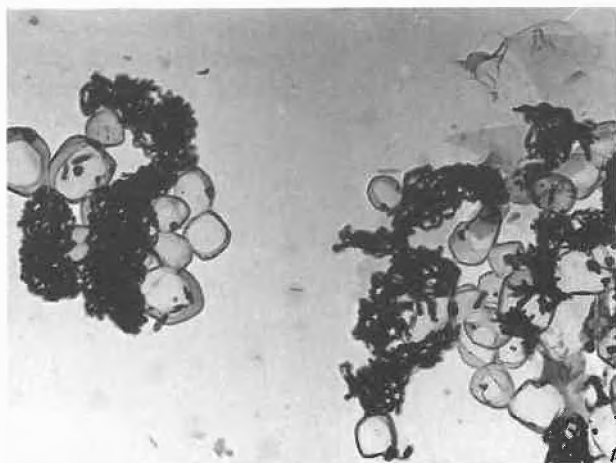
Entwicklerzusätze beseitigen die Induktionsphase und damit auch die Litheigenschaften.

Der Litheffekt verschwindet, wenn die Entwicklung in Gegenwart von entwicklungsbeschleunigenden Oniumsalzen erfolgt, wie beispielsweise von Alkylpyridiniumsalzen. Ähnliche Wirkungen haben bestimmte spektrale Sensibilisatoren, allen voran die Bis-Benzimidazole. Ebenso können andere Cyanine, die ja auch Oniumsalze sind, bei grösseren Konzentrationen nachteilig sein. Merocyanine sind in dieser Beziehung günstiger. Damit ist der Rahmen für die Diskussion möglicher Reaktionsmechanismen genügend abgesteckt. Es soll noch einmal betont werden, dass bei der Lithentwicklung zwei grundsätzlich verschiedene Entwicklungsphasen unterscheidbar sind. Diese beiden Phasen äussern sich nicht nur kinetisch, sondern sie sind ebenso deutlich unterscheidbar in der Struktur der entstehenden Silberpartikel (Abb. 5).

Offensichtlich wachsen in der Einleitungsphase die Latentbildkeime in allen Richtungen ungefähr gleich, bis sie eine bestimmte Grösse von ca. 0,01–0,02  $\mu$  er-



A



B

Abb. 5: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Silberhalogenidkörnern einer Lithschicht.

A: unverarbeitet B: belichtet und anentwickelt mit einem Lithentwickler.  
(Vergrösserung 60000fach)

reicht haben. Dann entstehen in einer schnellen Reaktion Knäuel von Silberfäden, wie sie seit langem bekannt sind. In der Einleitungsphase entsteht eine Silberstruktur, wie man sie von der physikalischen Entwicklung her kennt. Die schnelle Phase gibt ein ausgesprochen chemisch entwickeltes Silber mit relativ groben Fäden. Die Fadendicke entspricht ungefähr dem Durchmesser der zuerst entstehenden runden Teilchen.

#### Diskutierte Mechanismen zur Lithentwicklung

Versucht man die verschiedenen vorgeschlagenen Mechanismen zu ordnen, so kann man drei Hauptgruppen machen.

In einer ersten Gruppe können diejenigen Mechanismen zusammengefasst werden, die ein im Vergleich zu Hydrochinon aktiveres Reduktionsmittel als beschleunigendes Agens annehmen. Allen voran steht hier die erste Deutung der Lithentwicklung durch Yule [1], die man kurz als Semichinontheorie bezeichnen kann. Zwei weitere Auffassungen nehmen aktive Reaktionsprodukte des Chinons an. Die eine stammt von Lu Valle [2], die andere von James [3].

Bei der zweiten Gruppe wird eine Entwicklungsverlangsamung oder gar eine Latentbildzerstörung bei wenig exponierten Körnern angenommen. Schlussendlich kann man noch versuchen, die Reaktionsbeschleunigung über einen ganz normalen Reaktionsablauf zu verstehen. Hier können Änderungen in der Silberionenkonzentration innerhalb der Schicht und Temperatureffekte in Betracht gezogen werden.

#### Gruppe 1. Semichinontheorie

Über das Redox-System  $\text{Ag}^+$ -Hydrochinon gibt es eine umfangreiche Literatur. Man weiss mit Sicherheit, dass ein Hydrochinonmolekül in der Lage ist, zwei Silberionen zu reduzieren, und dass dabei ein Chinonmolekül entsteht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark  $\text{pH}$ -abhängig. Das eigentliche Reduktionsmittel ist wahrscheinlich das Hydrochinondianion, deshalb die grosse  $\text{pH}$ -Empfindlichkeit.

Ferner weiss man, dass die Reaktion über zwei Stufen verläuft. In einem ersten Schritt wird ein Elektron von einem Hydrochinondianion abgegeben, und es entsteht das Semichinonanion, welches durch Verlust eines zweiten Elektrons in das Chinon übergeht.

Yule nahm nun an, dass das Semichinon ein aktiveres Reduktionsmittel sei als die Hydrochinonstufe. Unter «aktiver» dürfte hier aber nicht eine thermodynamische Betrachtungsweise im Vordergrund stehen, sondern wohl eher eine kinetische. Die Tatsache, dass mit zunehmender Sulfitkonzentration im Entwickler die Lithentwicklung schlechter läuft, d.h. das Einsetzen der schnellen Entwicklungsphase verzögert wird und erst bei etwas höheren Silbermengen einsetzt, wurde so verstanden, dass das entstandene Chinon durch das Sulfit abgefangen wird und in Hydrochinonsulfonsäure

übergeht. In diesem Fall kann kein Elektronenaustausch des Chinons mit im Überschuss vorhandenen Hydrochinon zu Semichinon stattfinden und die Autokatalyse kommt nicht oder nur verlangsamt in Gang. Diese Hypothese wird einerseits unterstützt durch Arbeiten, die zeigen, dass die Reduktionsgeschwindigkeit des Silbers durch Semichinon wesentlich höher liegt als durch Hydrochinon. (Umberger [5] usw.) Neuerdings wurde von Levenson [6] auch für die physikalische Entwicklung die gleiche Auffassung vertreten. Das Verhältnis der Reduktionsgeschwindigkeit von Mononion : Dianion : Semichinon wird mit 1 : 10 : 100 angegeben.

Andererseits wurde gezeigt, dass das Semichinon während des Reduktionsvorganges tatsächlich nachgewiesen werden kann. (Eggers, Hefter, Charkudian, Ames und Hoffmann [7].) Hefter zeigte aber auch, dass insbesondere bei höheren pH-Werten und höheren Sulfidkonzentrationen zusätzlich andere Radikale auftreten, wie vor allem dasjenige der ersten Oxidationsstufe der Hydrochinonsulfonsäure.

Die Beobachtungen von Eggers [8], dass man mit Chinon anstelle von Hydrochinon eine Lithentwicklung durchführen kann, muss wohl so gedeutet werden, dass vorerst Hydrochinonsulfonsäure entsteht, welche als Reduktionsmittel wirkt. Die Rolle des Semichinons würde dann von der Semichinonsulfonsäure übernommen. Die notwendigen Entwicklungszeiten im Vergleich zum analogen Hydrochinonentwickler liegen immerhin um den Faktor 6 höher. Auf der Basis der Semichinonhypothese ist es aber doch recht schwer verständlich, dass trotzdem ein annähernd gleiches Resultat herauskommt.

Das Auftreten von semichinoiden Radikalen während der Lithentwicklung beweist im Grunde genommen nicht, dass diese die Ursache der Autokatalyse sind, sondern nur, dass die Oxidation des Hydrochinons ein zweistufiger Prozess ist und die radikalische Stufe eine gewisse Lebensdauer hat.

Wir versuchten, die Lebensdauer des Semichinonradikals unter den Bedingungen, wie sie in einem Lithentwickler vorliegen, abzuschätzen. Das Radikal ist bei tieferen pH-Werten ziemlich stabil, verschwindet aber sehr rasch bei höheren. Der Logarithmus der Halbwertszeit nimmt mit steigendem pH-Wert linear ab (Abb. 6).

Die Extrapolation der Ergebnisse auf die Werte üblicher Lithentwickler gibt eine mittlere Lebensdauer von  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  Sek. Dies sind Werte, die im Vergleich zum Entwicklungsvorgang sehr kurz sind.

Auch wenn viele Beobachtungen bei der Lithentwicklung mit der Semichinontheorie recht plausibel erklärt werden können, ergeben sich wegen der kurzen Lebensdauer des Semichinonradikals unter praxisnahen Bedingungen doch einige Deutungsschwierigkeiten. So ist die Entwicklungsgeschwindigkeit sehr leicht beeinflussbar. Ein typisches Beispiel dafür sind die Polyäthylenoxide (Abb. 4).

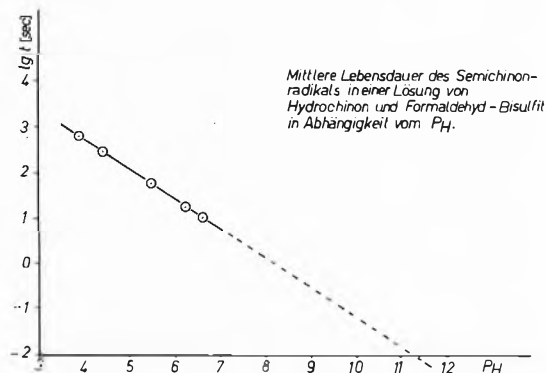
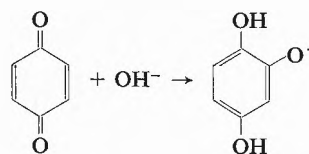


Abb. 6: Stabilität des Semichinonradikals unter Bedingungen wie sie in einem Lithentwickler vorliegen.

Nach der Semichinontheorie müsste sich in der Schicht während der Einleitungsphase eine genügend hohe Konzentration an Semichinon aufbauen können, damit die schnelle Reduktion der belichteten Silberhalogenidkörner erfolgen kann. Bei einer Halbwertszeit von weniger als  $10^{-1}$  Sekunden ist aber nicht einzusehen, wie dies geschehen soll, wenn durch Zusatz eines Polyäthylenglycols die schnelle Abscheidungsphase um den Faktor drei hinausgeschoben wird. Ebensovienig verständlich ist, dass die Abscheidungsgeschwindigkeit in der schnellen Phase bei einer starken Entwicklungsverzögerung ungefähr gleich bleibt und die Autokatalyse bei etwa gleichen Silbermengen am Ende der Einleitungsphase einsetzt. Der Semichinonmechanismus kann deshalb nur während der schnellen Phase spielen. Erst im Moment der Fadenbildung steigt die Radikalkonzentration stark an, wie dies die Versuche von Hefter zeigten, und erst in diesem Moment kann, sofern das Semichinon wirklich die aktive Komponente ist, die Ansteckungsentwicklung der sich noch in der Anentwicklungsphase befindlichen Körner erfolgen.

#### Reaktionsprodukte des Chinons

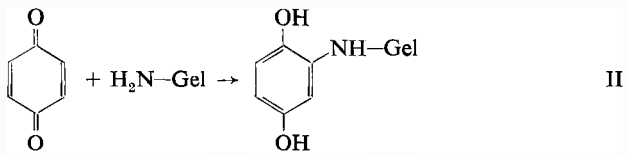
In die erste Gruppe vorgeschlagener Lithmechanismen gehören weiter diejenigen, die Reaktionsprodukte des Chinons als Entwicklungsbeschleuniger annehmen. Chinon geht sehr leicht mit nukleophilen Reagentien Reaktionen unter Bildung von 2-substituierten Hydrochinonen ein. Eine derartige Reaktion stellt z. B. die Bildung der Hydrochinonsulfonsäure aus Chinon und Sulfid dar. Lu Valle [2] nahm an, dass bei der Lithentwicklung das entstehende Chinon mit Hydroxylionen in Hydroxyhydrochinon übergehe, welches ein sehr aktives Reduktionsmittel darstellt (I).



Unter den in Lithentwicklern herrschenden Bedingungen konnte die Bildung von Hydroxyhydrochinon jedoch nicht in nennenswertem Masse nachgewiesen

werden. Auch Radikale, die auf eine Beteiligung von Hydroxyhydrochinon am Reduktionsprozess hindeuten könnten, wurden keine festgestellt.

Eine ähnliche Reaktion, nämlich die Reaktion des Chinons mit Aminogruppen der Gelatine wurde von James [3] in Betracht gezogen (II):



Es entstehen dabei 2-Aminohydrochinone, die mit Hydrochinon superadditiv sind. Eine Autokatalyse auf diesem Weg ist deshalb auf den ersten Blick durchaus plausibel. Es zeigt sich aber sofort, dass diese Hypothese fallengelassen werden muss. Erstens ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Aminen mit Chinon langsamer als mit Sulfitionen, zweitens wäre das Aminohydrochinon, gebunden an Gelatinemoleküle, immobilisiert und drittens müsste der Litheneffekt durch Blockierung der Aminogruppen der Gelatine verschwinden, was er aber nicht tut. Im Gegenteil: Der Lithmechanismus läuft in einer gehärteten Schicht mindestens so gut ab wie in einer ungehärteten. Wenn beispielsweise gefunden wurde, dass die Lithentwicklung durch Zusatz von Arginin mit seinen Amino- und Iminogruppen begünstigt wird und die Entwicklungsgeschwindigkeit steigt, so hat das wohl andere Gründe [9].

Der Arginineffekt kann übrigens nicht bei allen Lithschichten gefunden werden.

Will man die vorgeschlagenen Mechanismen dieser Gruppe werten, so steht ganz eindeutig die Semichinontheorie an erster Stelle.

#### Gruppe 2. Latentbildzerstörung durch Entwickleroxidationsprodukte

Diese von Suga [10] vertretene Auffassung wird mit der Tatsache begründet, dass während der Entwicklung das Red-Ox-Potential in der Schicht so stark erhöht wird, dass kleine Latentbildkeime oxidiert werden. Auch Pourradier [11] zeigte vor kurzem derartige Potentialänderungen an normalen Entwicklern.

Nach Messung von Suga an einer thiosulfatgereiften Lithemulsion wurden Potentialänderungen von ungefähr 100 mV nachgewiesen. Man könnte sich vorstellen, dass ein solcher Mechanismus zu einer schärferen Kantenbildung zwischen Stellen mit starken Belichtungsunterschieden führt; auf den Verlauf der makroskopischen Schwärzungskurve kann die oxidative Beseitigung wenig wirksamer Latentbildkeime jedoch keinen Einfluss haben. Die Frage, ob innerhalb einer gleichmässig belichteten Fläche bei der Lithentwicklung gleichzeitig eine Latentbildzerstörung stattfindet, wurde vor einiger Zeit durch eine gemischte Entwicklung in einem Lithentwickler und in normalen

superadditiven Entwicklern geprüft [12]. Würde durch den Lithentwickler ein Teil der belichteten Körner unentwickelbar gemacht, so müsste beim anschliessenden Entwickeln im normalen Entwickler eine Dichteabnahme, im Vergleich zum nicht lithentwickelten Film, resultieren. Dies ist aber nicht der Fall. Im Gegenteil, die Vorbehandlung bewirkt sogar eine Schwärzungszunahme bei vergleichbaren Entwicklungszeiten.

Von grossem Einfluss für die Mikroschwärzungskurve sind die Änderungen des pH-Wertes und der Bromidionenkonzentration an den Übergangsstellen von starken zu schwachen Belichtungen. Die starke Verzögerung des Beginns der schnellen Abscheidungsphase durch pH-Senkung und Bromiderhöhung wurde bereits erwähnt. Die Wegdiffusion von  $\text{H}^+$  und  $\text{Br}^-$  aus in Entwicklung begriffenen Bildelementen, z. B. Rasterpunkten in noch nicht entwickelte Stellen, führt zu der ausgesprochenen Kantenbildung, die den Lithprozess für die Aufrasterung so wertvoll macht.

Mit dem eigentlichen Reduktionsmechanismus der Lithentwicklung hat dies aber im Grunde genommen wenig zu tun. Es ist vielmehr nur eine Folge der grossen Empfindlichkeit der Amentwicklungsphase auf Änderungen des pH-Wertes und der Bromidkonzentration.

#### Gruppe 3.

Man kann sich die Frage stellen, ob es noch andere Möglichkeiten für ein Verständnis dieser zweistufigen Reduktion bei der Lithentwicklung gibt.

In der schnellen Phase ist die Silberabscheidung sehr rasch. Die Konzentration an Silberhalogenid in der Schicht ist hoch, und man könnte sich vorstellen, dass durch die frei werdende Reaktionswärme eine merkliche Temperatursteigerung und damit eine Reaktionsbeschleunigung auftritt. Schätzungen der Reaktionsenthalpie liegen bei ca. 5 kcal/mol. (Private Mitteilung von Hr. Dr. Chylewsky, Ciba-Geigy, Photochemie, Fribourg.)

Bei einer adiabatischen Reduktion des gesamten Silberhalogenides in der gequollenen Schicht ergäbe dies eine Temperatursteigerung von 10–15°C. Nun ist natürlich von einem adiabatischen Prozess keine Rede. Die Reduktion bedarf einer Zeit von ca. 1–1½ Minuten, so dass es sich innerhalb der Schicht höchstens um eine Temperatursteigerung von ganz wenigen °C handeln kann. Der Temperaturkoeffizient der Lithentwicklung ist aber nur 2–2,5/10°C bei einer mittleren Temperatur von 20°C. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeitssteigerung steht in keinem Verhältnis zu dem geringen Effekt, der durch einen derartigen Temperaturanstieg während der Entwicklung bewirkt werden könnte.

#### Silberionentheorie

Nach den früher angebrachten Zweifeln an der Semichinontheorie suchten wir nach grundsätzlich andern Möglichkeiten, den Lithprozess zu verstehen [13].

Vorerst interessierte uns die Frage, ob eine physikalische Entwicklung für die Einleitungsphase reali-

stisch sein könnte oder nicht, denn die Struktur des zuerst abgeschiedenen Silbers entspricht dem, was wir unter einem physikalisch entwickelten Silber verstehen. Ein Lithentwickler bringt nun aber für eine physikalische Entwicklung ausgesprochen schlechte Voraussetzungen mit. Seine freie Sulfitkonzentration ist sehr tief. Bei der oberflächlichen Oxidation des latenten Bildes einer belichteten Lithschicht ist mit einem Lithentwickler anschliessend kein Bild mehr entwickelbar. Der Lithentwickler in seiner üblichen Zusammensetzung ist ein ausgesprochener Oberflächenentwickler. Die Beantwortung dieser Frage nach einer möglichen physikalischen Entwicklungseinleitung versuchten wir auf zwei Wegen:

Einmal setzten wir einer Lithschicht Silberkeime zu und entwickelten ohne Belichtung in einem Lithentwickler. Andererseits versuchten wir es mit Diffusionsversuchen schutzschichtfreier Lithschichten in Silberkeime enthaltende Übertragungsschichten. Die Abb. 7 gibt die Zunahme der Dichte in Funktion der Entwicklungszeit, wenn die Silberkeime direkt der Schicht zugesetzt werden. Bei den Diffusionsversuchen in Gegenwart von Lithentwickler konnte ebenfalls eine geringe Silberionenwanderung festgestellt werden. Zudem fand dann aber recht häufig an «Schleierstellen» der Silberhalogenidschicht eine sehr intensive Silberionenübertragung statt, die völlig unerwartet war und die nicht verstanden werden konnte. Man versuchte, den Effekt in den Griff zu bekommen, doch gelang dies nicht. Wenn die Schicht leicht anbelichtet wurde, war keine Übertragung feststellbar. Die Erscheinung trat vor allem dann auf, wenn nach einer längeren Kontaktzeit, besonders am Rande, eine Schleierbildung eintrat.

Wie weit hier Parallelen zu den Arbeiten von Müller [14] und Land [15] über Komplexbildung bei der Entwicklungseinleitung zu suchen sind, soll hier nicht diskutiert werden. Die Versuchsbedingungen sind zu verschieden. Tatsache aber ist, dass in einer Lithschicht in Gegenwart eines Lithentwicklers unter bestimmten Bedingungen offenbar relativ hohe Konzentrationen beweglicher Silberionen auftreten können.

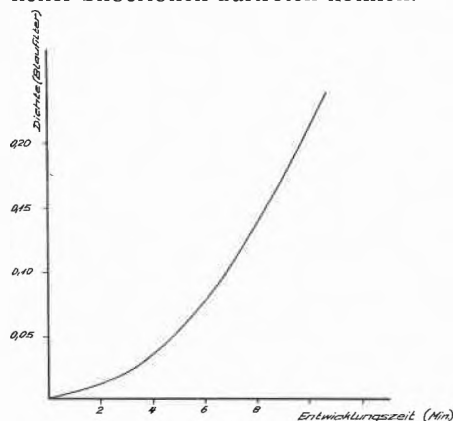


Abb. 7: Zunahme der Dichte einer unbelichteten, Silberkeime enthaltenden Lithschicht in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit in einem Lithentwickler (20°C).

Nach den heutigen Vorstellungen erfolgt die Reduktion eines Silberhalogenidkristalles in der Phase der Fadenbildung durch Entladung der Silberionen an der Grenzfläche Keim-Kristall. Zur Fadenbildung kommt es, wenn die Stromstärke durch den Entwicklungskeim grösser wird als der Zufluss von Silberionen zu den Entladungsstellen an der Keimoberfläche. Sicher wird bei der raschen Reduktion eines Einzelkornes in der Fadenbildungsphase die Wegdiffusion der Halogenidionen vom Kristall und das Zuwandern der Silberionen zu der Entladungsstelle nicht regelmässig erfolgen. Der Kristall wird an den nicht in Entwicklung begriffenen Oberflächenstellen an Silberionen verarmen, und die Halogenidionen treten in die Lösung über. (Abb. 8.)

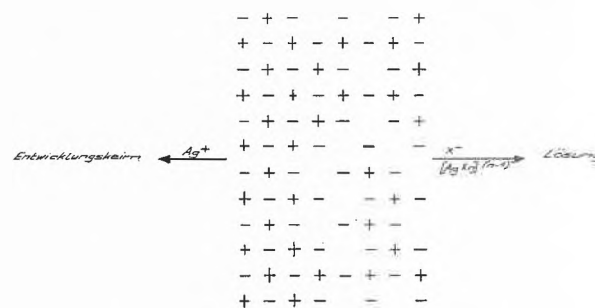


Abb. 8: Schematische Darstellung der Loslösung von Silberionen aus dem Gitter von Silberhalogeniden während der Entwicklung.

Man darf annehmen, dass auf diese Weise Silberionen als  $AgX_n^{(n-1)}$ -Komplexe mit in Lösung gehen. Dieser instabile Zustand hat eine gewisse, wenn auch nur kurze Lebensdauer, über die keine genaue Aussage gemacht werden kann. Offenbar ist die Stabilität aber doch so gross, dass u. U. sogar eine Diffusion in Nachbarchichten stattfindet, wie dies die Diffusionstransferversuche zeigen. Eine Folge der Bildung beweglicher Silberionen in der Schicht ist die Verschiebung des  $Ag^+/Ag$ -Potentials nach positiven Werten und damit wohl eine beschleunigte Silberabscheidung an den Entwicklungsstellen der Nachbarkörner, die sich noch in der Einleitungsphase befinden.

Eine Überprüfung dieser Hypothese bietet sich über Komplexbildner für Silberionen an.

Wenn die «Ansteckung» über Silberionen läuft, so müssen verschiedene Komplexbildner ähnliche verzögernde Einflüsse ausüben. Das ist tatsächlich der Fall. Nicht nur Natriumsulfit verzögert die Lithentwicklung, sondern ebenso Kaliumcyanid, Thiosulfat und Ammoniumionen, während der Einfluss von Natriumchlorid nur von untergeordneter Bedeutung ist. Bromid und Rhodanid geben zusätzlich eine ausgeprägte Verlängerung der Einleitungsphase (Abb. 9). Diese Einflüsse sind über die Semichinontheorie nicht zu verstehen.

Ein charakteristischer Unterschied des Kurvenverlaufes ist beim Sulfit festzustellen. Dieser ist im schnellen Teil steiler als bei den übrigen Komplexbildnern. Wäre die Semichinontheorie richtig, so müsste das Gegenteil erwartet werden. Das Sulfit würde ja das Chinon beseitigen und damit die Semichinonkonzentration

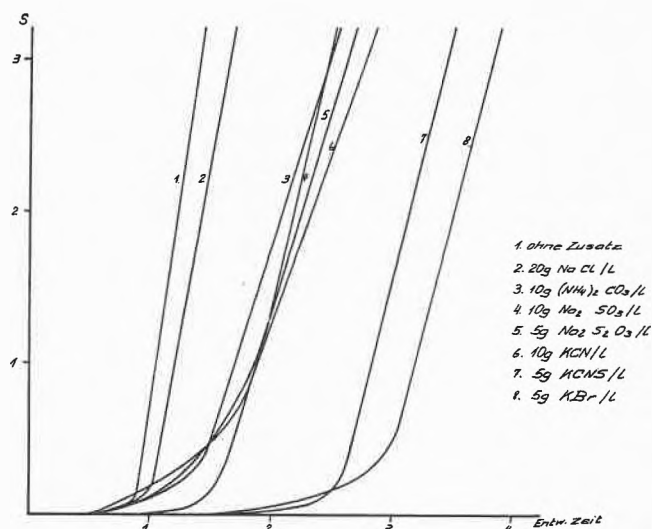


Abb. 9: Geschwindigkeit der Silberabscheidung in einem Lithfilm in Gegenwart verschiedener Komplexbildner.

tration absenken. Im Falle der Silberionentheorie kann man den steileren Kurvenverlauf so deuten, dass das Sulfit das entwicklungshemmende Reaktionsprodukt (Chinon) relativ rasch beseitigt und in eine neue Entwicklersubstanz, die Hydrochinonsulfonsäure, überführt, was bei andern Komplexbildnern nicht möglich ist.

Versucht man die früher aufgeführten Gegebenheiten im Lichte der Semichinon- und der Silberionentheorie gegeneinander abzuwägen, so kann man folgendermassen argumentieren:

Während chloridreiche Emulsionen mit einer hohen spezifischen Oberfläche für die Semichinontheorie wohl Begünstigungen verständlich machen, sind sie beim Silberionenmechanismus von ausgesprochenem Vorteil wegen der hohen Reduktionsgeschwindigkeit, der geringen Komplexbildung für Silberionen und der grossen Wahrscheinlichkeit des Übertritts von Silberionen in die Lösung. Die enge Korngrössenverteilung, die geringe Schichtquellung und die silberhalogenidreiche Schicht sind für beide Hypothesen vorteilhaft. In beiden Fällen läuft die Beschleunigung über instabile Zustände, die bei einer dichten Kornpackung und gleichen Korneigenschaften wirksamer werden. Ebenso ist der Einfluss der Sulfitkonzentration in beiden Fällen wenigstens teilweise plausibel deutbar. In einem Fall ist es die Überführung des Chinons in die Hydrochinonsulfonsäure, im anderen die Komplexbildung von Silberionen, die als Ursache für die Entwicklungsverzögerung angenommen werden können. Eindeutig zu Gunsten der Silberionentheorie sind die Einflüsse anderer Komplexbildner. Diese können mit der Semichinontheorie nicht verstanden werden. Die Wirkung superadditiver Komponenten und die starke pH-Abhängigkeit geben wohl keine Argumente für den einen oder anderen Mechanismus. Hingegen dürfte die hohe Bromidempfindlichkeit doch eher zu Gunsten des Silberionenmechanismus sprechen. Im jetzigen Moment

ein endgültiges Urteil zwischen diesen beiden Theorien zu fällen, wäre verfrüht. Vielleicht sind sogar beide Mechanismen am Geschehen beteiligt.

Wie bereits erwähnt wurde, wird bei der Semichinontheorie angenommen, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten des Hydrochinonmonoanions zum Dianion und zum Semichinon wie etwa 1 : 10 : 100 verhalten. Bei der physikalischen Silberabscheidung in einem  $p_{Ag}$ -Bereich, wie er in der photographischen Schicht vorliegt, fanden wir pro  $p_{Ag}$ -Einheit eine Geschwindigkeitsveränderung von etwa 5.

Die Literatur gibt das folgende Zeitgesetz für die physikalische Entwicklung an [16]:

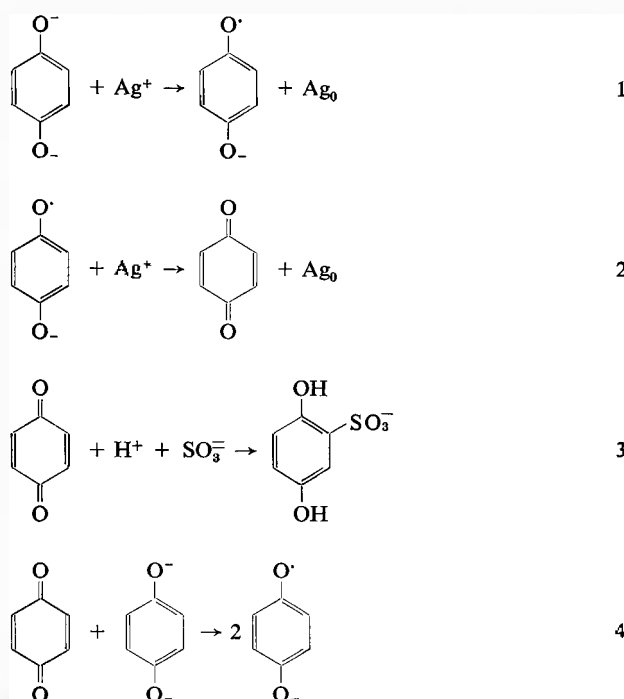
$$\frac{dAg}{dt} = k [Ag^+]^{0.6} [Hy]$$

Die Silberionenaktivität in unmittelbarer Kornnähe müsste deshalb etwa um 3 Zehnerpotenzen erhöht werden, um auf eine ähnliche Geschwindigkeitserhöhung zu kommen, wie sie bei der Semichinontheorie angenommen wird. Bei einer Silberhalogenidkonzentration von 3–5 Mol/l braucht es aber nur einen sehr kleinen Bruchteil freigesetzter Silberionen, damit der  $p_{Ag}$ -Wert von ca. 9 um 3 Zehnerpotenzen abgesenkt wird.

(Ungefähr jedes 100000 Ag-Atom ohne Berücksichtigung der Komplexbildung.) Die Reaktionsbeschleunigung ist deshalb bei der Silberionentheorie mindestens im gleichen Ausmass glaubwürdig wie bei der Semichinontheorie.

Zum Schluss möchte ich nochmals auf das Problem des Reaktionsablaufes während der Induktionsphase zurückkommen.

Bei der Semichinontheorie nimmt man an, dass sich während der Induktionsperiode die folgenden Reaktionen abspielen:



Durch die Vergrößerung der Keime und die Zunahme der Bildung von Chinon glaubte man, dass die Reaktion 4 mehr und mehr auf Kosten von 3 zunehmen würde. Hier muss man sicher eine Revision anbringen. Die Reaktion 4 kann erst dann zum Spielen kommen, wenn die Entwicklung von der Vorfadenform zur Fadenform gewechselt hat. Erst dann nämlich ist die Reduktionsgeschwindigkeit so hoch, dass sich eine höhere Semichinonkonzentration ausbilden kann. Es wäre nicht einzusehen, weshalb man z.B. mit Polyalkylenoxiden die Induktionsphase um Faktor 2 bis 3 verlängern kann, ohne dass die abgeschiedene Silbermenge vor dem Einsetzen der schnellen Reduktion wesentlich zunimmt und ohne dass die Abscheidungskurve in der schnellen Phase stark verflachen würde. Die Ansteckung muss deshalb von einem einzelnen Korn ausgehen, welches in die schnelle Reaktionsphase eintritt. Das gleiche gilt für die Silberionentheorie. Dort wo ein Einzelkorn schnell reduziert wird, werden Silberionen beweglich und können deshalb die Entwicklung an Nachbarkörnern beschleunigen.

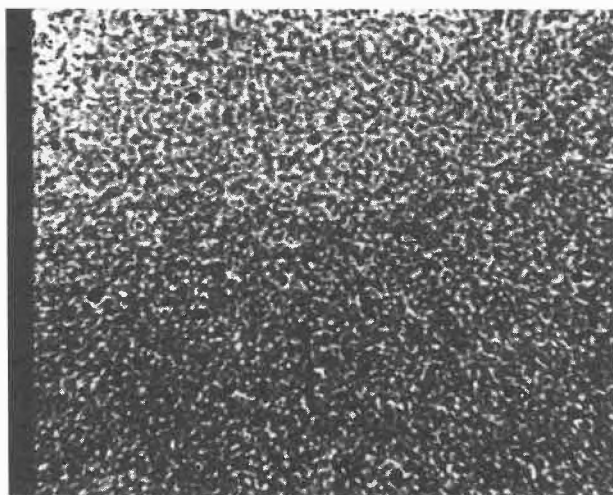
Man sieht dies ganz schön, wenn man die Struktur des entwickelten Silbers betrachtet. Allen Repröpho-

graphen sind die berühmten «Pfefferkörner» bekannt. Schöne, runde Punkte mit einem mehr oder weniger ausgeprägten Hof (Abb.10B), verursacht durch die wegdiffundierenden Wasserstoff- und Bromidionen. Zudem ist die Struktur des Silbers aus einer Lithentwicklung viel körniger als bei einer konventionellen Entwicklung (Abb.10A).

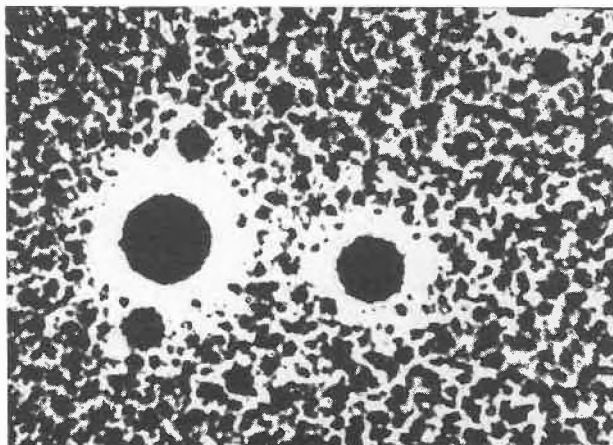
Im Prinzip handelt es sich bei der Lithentwicklung überhaupt nur um eine «Pfefferkornentwicklung». Je grösser die Zeitdifferenzen zwischen dem Einsetzen der schnellen Entwicklung an den Einzelkörnern ist, desto grobkörniger wird die Silberstruktur.

Das Umklappen des Reaktionsmechanismus ist also eine Voraussetzung für das Zustandekommen einer Lithentwicklung. Der Ausdruck «Autokatalyse» ist deshalb für die Lithentwicklung eigentlich nicht ganz richtig.

Ein starker Litheffekt kann nur dann zustande kommen, wenn eine ausgeprägte Trennung zwischen der Anentwicklungsphase und der schnellen Reduktion mit Fadenbildung vorliegt und wenn durch die schnelle Reduktion die Einleitungsphase beschleunigt wird.

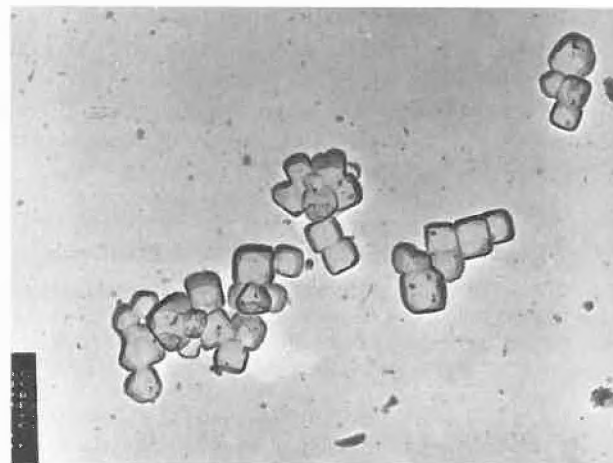


A

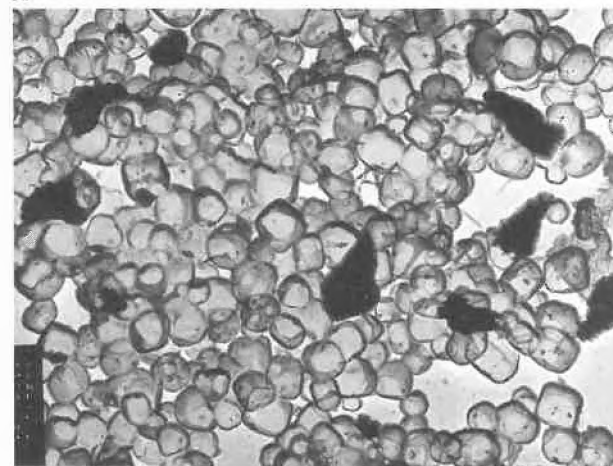


B

Abb. 10: Mikroaufnahme einer belichteten und anentwickelten Lithschicht. A: Konventionelle Entwicklung, B: Lithentwicklung.



A



B

Abb. 11: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Silberhalogenidkörnern einer Lithschicht.

A: unverarbeitet B: belichtet und 5" entwickelt in einem phenidonhaltigen Lithentwickler. (Vergrößerung 40000fach)

Wird diese Trennung verringert, z. B. durch ein frühzeitiges Umklappen des Reaktionsmechanismus, so gehen die Lith Eigenschaften mehr und mehr verloren. Deshalb sind auch alle Übergänge zwischen konventioneller superadditiver und ausgesprochener Lithentwicklung beobachtbar.

Aus den eben dargelegten Gründen scheint die Annahme einer physikalischen Entwicklung in der Einleitungsphase zur Deutung der beobachtbaren Gegebenheiten vernünftig. Das Keimwachstum geht auf physikalischen Wege solange, bis das Hydrochinon in der Lage ist, unter den gegebenen Umständen Elektronen direkt in den Keim zu injizieren und so die schnelle Phase einzuleiten. Geht man von diesem Standpunkt aus weiter, so kann man den Mechanismus der superadditiven Entwicklung so verstehen, dass ein direkter Elektronenübergang vom superadditiven Entwicklermolekül an einen Keim in einem viel früheren Stadium stattfindet und die kritische Keimgrösse für die direkte Reduktion durch das Hydrochinon auf diese Weise sehr rasch erreicht wird.

Tatsächlich verschwinden bei der Zugabe von wenig Phenidon zu einem Lithentwickler die runden, vorfadenförmigen Silberteilchen vollständig. In einer sehr schnellen Reaktion werden in diesem Fall bei der Entwicklung anbelichteter Schichten die Körner in Silber übergeführt. Ein Lith effekt ist unter diesen Bedingungen nicht mehr beobachtbar (Abb. 11).

#### Ausschuss für Patentinformation und -dokumentation

Am 9. Juni 1977 wurde in Anwesenheit eines Vertreters des Eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum (AGE) und 21 Interessenten aus dem Kreise der SVD unter dem Vorsitz von H. Keller, Neuhausen, ein Ausschuss für Patentinformation und -dokumentation gegründet.

Nach einem Bericht über die Aufgaben und Tätigkeit eines entsprechenden internationalen Ausschusses in der Fédération Internationale de Documentation (FID/PD) fand eine allgemeine Aussprache statt über Themen wie: Bedeutung der Patentinformation und -dokumentation; Informationsgehalt von Patentschriften; wer ist der Benützer; Vermittlung von Patentschriften durch Patentabteilung bzw. Dokumentationsstelle; IPC; Inpadoc; On-line Systeme (Derwent). Positiv aufgenommen wurde die Bereitschaft des AGE zur Zusammenarbeit.

Anschliessend wurde die Zielsetzung des Ausschusses wie folgt formuliert:

- Propagierung der Bedeutung der Patentinformation und -dokumentation
- Erfahrungsaustausch über die Benützung von in der Schweiz zugänglichen Patentinformationsdiensten
- Koordination der Interessen der Benützer dieser Dienste und deren Geltendmachung gegenüber den Anbietern. Hierzu gehört insbesondere das Gespräch mit dem AGE
- Ausbildung in Patentinformation und -dokumentation, Aufstellung eines Lehrplanes (zusammen mit Ausschuss für Ausbildung)
- Unterstützung des Vertreters im FID/PD.

Als Punkte eines vorläufigen Tätigkeitsprogrammes wurden genannt:

- Patentschriftensammlung in Bern: Überprüfung des jetzigen Zustandes und Verwirklichung weiterer Wünsche gemäss dem alten Postulat des VSM

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Hrn. W. Gross ETH-Z gemacht. Ihm und Herrn Prof. Dr. W. F. Berg sowie Herrn Dr. E. Zünd und meinen Mitarbeitern in der Typon AG Burgdorf danke ich für die Unterstützung bei dieser Arbeit.

#### Literatur

- J. A. C. Yule: J. Franklin Inst. 239 (1945) 221.
- J. Elu Valle und G. M. Goldberg: I. of photogr. Sci. 6 (1958) 176.
- T. H. James: Photogr. Sci. Engng. 12 (1968) 67.
- Siehe z. B. Grundlagen der Photographischen Prozesse Bd. 2, S. 854 Akad. Verlagsges. Frankfurt aM 1968.
- J. Q. Umberger: Phot. Sci. Engng. 10 (1966) 8.
- G. I. P. Levenson und P. J. Twist: I. of Photogr. Sci. 25 (1977) 1.
- H. J. Hefter: Phot. Sci. Engng. 19 (1975) 456 und die dort angegebene Literatur.
- J. Eggers: Photogr. Sci. Engng. 15 (1971) 128.
- Y. Miura und Y. Hayakawa: Photogr. Sci. Engng. 6 (1962) 272.
- T. Suga: Int. Cong. Phot. Sci., Moscow (1970) Section C.S.76.
- J. Pourradier und S. Couprie: 7th Conference on Scientific and applied Photogr. (Budapest) 1975.
- H. Zwicky: Phot. Korr 107 (1971) 151.
- H. Zwicky: J. Signal AM 5 (1977) 81.
- W. E. Müller: Phot. Sci. Engng. 17 (1973) 94.
- E. H. Land, L. C. Farney und M. M. Mose: Phot. Sci. Engng. 15 (1971) 4.
- L. F. A. Mason: Photogr. Processing Chemistry, The Focal Press, S. 91.
- H. Zwicky: J. of Photogr. Sci. 23 (1975) 259.

- Bemerkungen zur International Patent Classification (IPC) und deren Anwendung
- Einführungskurs in IPC
- Benützung von on-line Recherchesystemen.

Der Ausschuss ist nicht nur für Dokumentalisten offen, er richtet sich auch an Mitarbeiter von Patentabteilungen und an Patentanwälte. Interessenten melden sich bei der Schweizerischen Vereinigung für Dokumentation, Sekretariat: Bibl. & Dok. GD PTT, 3030 Bern

Gerne werden auch Vorschläge oder Bemerkungen zum Tätigkeitsprogramm entgegengenommen.

#### Radioaktive Abfälle: weitere Lösung aus Schweden

Schweden sieht seine grossen Bemühungen, sichere Verfahren zur Behandlung und Beseitigung radioaktiver Abfälle zu entwickeln, durch eine Reihe technischer Erfolge gekrönt. So konnte jetzt das Plutoniumlaboratorium im Kernforschungszentrum Studsvik mitteilen, es habe eine weitere Methode zur zuverlässigen Einkapselung radioaktiver oder chemischer Giftstoffe entwickelt und geprüft. Dabei wird der Abfall zu Pulver zermahlen und mit Glas vermischt in kleine Graphittiegel abgefüllt. Die Tiegel dienen in einem nächsten Schritt als Hochdruckpressformen. Die Abfälle werden in eine hochfeste, unlösliche Masse verpresst, welche mit Graphit allseitig dicht eingeschlossen ist. In dieser Form lassen sich die Abfälle in geeigneten geologischen Schichten endlagern. Die wohlbekannt guten chemischen und geologischen Eigenschaften des Graphits garantieren, dass diese Lager weder für die gegenwärtige noch für spätere Generationen eine Belastung oder gar eine Gefahr darstellen. SVA

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Chronik

### Ernennungen – Beförderungen

*Université de Genève.* Auf den 1. Oktober 1977 werden die Herren Dres. *Michel Aubert* und *Denis-Frédry Monard* vom Département de Biochimie mit einem Lehrauftrag betraut.

*Université de Lausanne.* *Pierre Vogel*, bislang Assistenzprofessor für organische Chemie, wurde zum Extraordinarius befördert.

### Gestorben

Am 26. Juli 1977 ist *Louis Frederick Fieser* im Alter von 78 Jahren gestorben. Der frühere Professor für organische Chemie an der Harvard Universität, USA, ist vor allem durch seine – zusammen mit seiner Frau verfassten – Lehrbücher weltweit bekannt geworden. «Der Fieser» fehlte bisher wohl bei keinem organischen Chemiker auf dem Büchergestell. Als Forscher hat sich Professor Fieser vor allem durch die Synthesen zahlreicher Naturstoffe, Steroide und kanzerogener Stoffe einen Namen gemacht. Besonders bekannt sind seine Beiträge zur Synthese des Cortisons und von Vitamin K.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft.* 21. September 1977: Dr. *Gisbert Winnewisser* (Max-Planck-Institut für Radioastronomie, Bonn), Chemie zwischen den Sternen. (um 20.15 Uhr im Hörsaal des Bernoullianums, Basel).

*Université de Neuchâtel.* A Symposium on «The Characterization of Porous Solids», sponsored by the Swiss Society of Chemical Industries and with the support of the Swiss Chemical Society and the British Society of Chemical Industry, will be held at the University of Neuchâtel from July 9 to July 12, 1978. Enquiries should be sent to the Organisers:

Professor Dr. *H.F. Stoeckli*, Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel or Professor *K.S.W. Sing*, School of Chemistry, Brunel University, Uxbridge, Middlesex UB8 3PH, England.

### Ausland

#### Column Liquid Chromatography

The third international symposium on this subject will be in Salzburg from September 27th to 30th, 1977.

Further informations:

Verein Österreicher Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien 1

#### Jahrestreffen 1977 der Verfahrenstechnik-Ingenieure

Die VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC) veranstaltet ihr Symposium vom 28. bis 30. September 1977 in Stuttgart.

Detailliertes Programm:

VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1, Telefon: 0049/211/6214257.

### Zerkleinern

Der 2. Kurs zu diesem Thema findet vom 3. bis 7. Oktober 1977 in Karlsruhe statt und steht unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. *K. Schönert*.

Auskünfte:

Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Kurs Zerkleinern, Universität Karlsruhe, Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe, Telefon 0049/721/6082407.

### Theorie und Praxis der Korngrößenanalyse

Die 15. Kurse zu diesem Thema finden in Karlsruhe statt.

Kursdaten:

Kurs I Theorie	10. bis 15. Oktober 1977
Kurs II Theorie und Praxis	10. bis 19. Oktober 1977
Kurs III Technik und Praxis	10. bis 19. Oktober 1977

Veranstalter: Forschungsgesellschaft Verfahrenstechnik e. V. (GVT).

Auskünfte:

Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Kurse Korngrößenanalyse, Universität Karlsruhe, Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe, Telefon: 0049/721/6082412.

### Schadstoffe im Oberflächenwasser und Abwasser

Die Bayrische Landesanstalt für Wasserforschung in München veranstaltet vom 17. bis 21. Oktober 1977 einen Fortbildungskurs unter dem obenstehenden Thema. Leitung: Prof. Dr. *M. Ruf*. Kursgebühren: DM 200,-. Letzter Anmeldetermin: 7. Oktober 1977. Für weitere Informationen wende man sich an folgende Adresse:

Bayrische Landesanstalt für Wasserforschung, Kaulbachstrasse 37, D-8000 München 22, Telefon: 0049/89/2180-2291.

### USA-Studienreise für Farben- und Lackfachleute

Anlässlich der *Paint Industries Show '77* in Houston, Texas, veranstaltet die Hapag-Lloyd Reisebüro GmbH in Zusammenarbeit mit der Zeitschrift «Farbe + Lack» vom 24. Oktober bis 4. November 1977 eine Studienreise in die USA.

Auskünfte und detailliertes Programm ist anzufordern bei:

Hapag-Lloyd Reisebüro GmbH, Wirtschaftsdienst Studienreisen, Kirchnerstrasse 2, D-6000 Frankfurt, Telefon: 0049/611/21621.

### INTERKAMA '77

Der 7. Internationale Kongress mit Ausstellung für Messtechnik und Automatik findet vom 6. bis 12. Oktober 1977 in Düsseldorf statt. Beachten Sie dazu auch die Messevorschau auf Seite 384 dieser Ausgabe. Das detaillierte Tagungsprogramm sowie weitere Einzelheiten zur Messe erhalten Sie von der:

Düsseldorfer Messegesellschaft mbH, Postfach 320203, D-4000 Düsseldorf 30, Telefon: 0049/211/4560444.

## Buchbesprechungen

### Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

Herausgegeben von *E. Bartholomé*, *E. Bieckert*, *H. Hellmann*, *H. Ley* und *W.M. Weigert*. Band 11: Erdöl und Erdgas bis Formazanfarbstoffe. XVI + 718 Seiten. Gebunden DM 385,-; Band 12: Fungizide bis Holzwerkstoffe. XV + 727 Seiten. Gebunden DM 380,-. 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Verlag Chemie, Weinheim 1976.

Die vorliegende Neuauflage ist als 25 bändiges Werk konzipiert. Band 1 bis 6 enthält Themen aus dem Gebiet der Verfahrens- und Regeltechnik sowie physikalisch-chemische Analyseverfahren, Umwelt-, Arbeitsschutz und Patentrecht. Band 7 eröffnet den systematischen, alphabetisch geordneten Hauptteil des Gesamtwerkes.

Einen grossen Teil des Bandes 11 (219 Seiten) beansprucht der Oberbegriff «Fasern» mit den Stichwörtern Struktur, allgemeine Herstellungsverfahren anorganischer und organischer Fasern, Eigenschaften der verschiedenen Fasertypen sowie Prüfung und Analyse. Unter dem Oberbegriff Farbstoffe enthält der Band eine Zusammenstellung der natürlichen Farbstoffe, allgemeine Themen zur Fabrikation synthetischer Farbstoffe sowie ein umfangreiches Kapitel (47 Seiten) zur Analytik einschliesslich Chromatographie, Farbmessung und Rezepturberechnung. Die einzelnen Farbstoffklassen von Bedeutung werden gesondert besprochen (z.B. Anthrachinonfarbstoffe Bd.7, Azofarbstoffe Bd.8). Ein weiteres umfangreiches Kapitel (93 Seiten) berücksichtigt die Chemie der Fette, Öle und Fettsäuren. Daneben findet der Leser wiederum stark anwendungstechnisch orientierte Themen wie Ferroelektrika, feuerfeste Erzeugnisse, Feuerlöschmittel, Filz, Flockungsmittel und Flüssigkristalle. Gerade das letzte Kapitel beweist, dass der «Ullmann» auch Neuentwicklungen gebührend berücksichtigt, zumal die überwiegende Mehrzahl der Literaturzitate zu diesem Beitrag Veröffentlichungen ab 1970 betrifft.

Band 12 enthält als umfangreichstes Kapitel «die Galvanotechnik mit galvanischen Elementen und Brennstoffzellen» (130 Seiten). Daneben findet der Leser Stichworte wie Fungizide, Herbizide, Herz- und Kreislaufmittel, wobei dieses Stichwort in die folgenden Einzelstichworte aufgeteilt wird: Mittel bei Herzinsuffizienz (Herzglykoside), Mittel bei Herzrhythmus- und Herzdurchblutungsstörungen sowie schliesslich Gefäss- und blutdruckbeeinflussende Mittel. Auch in diesem Band werden anwendungstechnisch orientierte Themen sehr zahlreich und differenziert berücksichtigt. Erwähnt seien die folgenden Stichworte: Fussbodenbeläge, Gefrierschutzmittel, Gelatine, Getreide, Giessereiwesen, Gips, Glas und Glaskeramik, Haarbehandlungsmittel, Halbleiter, synthetische und natürliche Harze, Hautkosmetika, Heizöle, Diesel- und Turbinenkraftstoffe sowie spezielle Kapitel zur Holzbearbeitung.

Der Rezensent ist nach wie vor der Meinung, dass Qualitätskriterien, Methoden zur Qualitätsprüfung und allgemeine Analytik der entsprechenden technischen Produkte vermehrt in einem dermassen konzipierten Werk Berücksichtigung finden sollten. Gerade der Praktiker wird entsprechende Angaben oder Literaturhinweise zu schätzen wissen. Es ist deshalb ganz besonders positiv zu vermerken, dass im Band 11 unter den Stichworten «Fasern, Prüfung und Analyse» sowie «Farbstoffuntersuchungen» diesem Anliegen recht umfangreich Rechnung getragen wird. Auch im Kapitel Fette und Öle wird den physikalischen und chemischen Untersuchungsverfahren angemessen Raum gewährt. Es ist zu hoffen, dass dieser Trend in den nachfolgenden Bänden anhält. Die beiden Bände präsentieren sich dem Leser wiederum in einer gepflegten und übersichtlichen Aufmachung.

H. Kühne

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. Hauptwerk, Tellur Teil B Lieferung 1: Verbindungen mit H, O und N. Hauptredaktor: G. Hantke. XX+153 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 337,-. Zu dem 1940 erschienenen Hauptband «Tellur» erscheinen jetzt die ersten Ergänzungsbände. Im vorliegenden Ergänzungsband B1 werden Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen beschrieben. Mit den Säuren werden auch die jeweiligen Alkaliverbindungen behandelt. Die Zahl der bekannten Tellur-Stickstoffverbindungen ist offenbar gering, werden doch für Kapitel 3 «Tellur und Stickstoff» bloss vier Seiten gebraucht.

Dominiert wird der Band naturgemäss durch das 2. Kapitel «Tellur und Sauerstoff», in dem neben  $\text{TeO}_2$  all die verschiedenen Tellur(IV) und Tellur(VI)-Säuren und deren Alkalisalze abgehandelt werden. Im ersten Kapitel «Tellur und Wasserstoff» ist den Alkalitelluriden mehr Platz gewidmet als dem Tellurhydrid. Einige Alkalitelluride zeigen interessante Halbleitereigenschaften und Photoempfindlichkeit im UV. Die Literatur ist bis Ende 1973 ausgewertet.

H. U. Güdel

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Transurane, Teil B2: Binäre Legierungssysteme 1. 191 Figuren, XXIV + 241 Seiten. Hauptredakteur: K.-C. Buschbeck. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 549,-.

8. Auflage, Ergänzungswerk, Band 39, Teil B3: Transurane, Binäre Legierungssysteme 2. Redakteur: K.-C. Buschbeck. XXVIII + 275 Seiten. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 617,-.

Die beiden Bände «Transurane, B2 und B3» bilden die Fortsetzung und zugleich den Abschluss der Beschreibung der Transurane. Band B2 beginnt mit einem kurzen Kapitel über binäre Legierungen des Neptuniums. Binäre Legierungssysteme des Plutoniums bilden den Hauptbestandteil beider Bände. Drei kurze Kapitel über Legierungen der Transplutoniumelemente bilden den Abschluss des Bandes B3. Beide Bände wurden von Mitarbeitern des Kernforschungszentrums und des Europäischen Instituts für Transurane in Karlsruhe geschrieben. Die Darstellung ist klar und übersichtlich. Die Literatur ist für die Pu-Legierungen bis Ende 1973 ausgewertet, für die Np- und Transplutoniumlegierungen bis Ende 1971.

H. Güdel

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Hauptwerk, Teil C: Die Verbindungen; Mangan XXXVIII + 360 Seiten. Hauptredakteur: H. Katscher. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 765,-. Vom Teil C «Verbindungen des Mangans» liegen bis jetzt die Bände 1 bis 3 vor, die sich mit den Verbindungen des Mangans mit Edelgasen, Wasserstoff und Stickstoff befassen. Die Bände 4 und 5, die in naher Zukunft erscheinen sollen, sind den Halogeniden des Mangans gewidmet. Im vorliegenden Band C6 werden die Verbindungen des Mangans mit Schwefel, Selen und Tellur behandelt. Naturgemäss nimmt dabei das erste Kapitel am meisten Raum ein. Im Anschluss an die reinen Verbindungen werden in jedem Kapitel Doppel- und Mehrfachverbindungen mit anderen Metallen beschrieben. Das Kapitel «Verbindungen des Mangans mit Schwefel und Sauerstoff einschliesslich weiterer Elemente» ist dabei mit knapp 200 Seiten das umfangreichste des Bandes. Unter «Verbindungen des Mangans mit Schwefel und weiteren Metallen» findet man interessanterweise eine Zusammenfassung spektroskopischer Untersuchungen an ZnS-Kristallen, welche mit variablen, häufig aber sehr kleinen Konzentrationen von  $\text{Mn}^{2+}$  dotiert sind. Die Literatur ist bis Ende 1975 ausgewertet.

H. Güdel

### Structure and Bonding

Herausgegeben von S. P. Sinha, R. Reisfeld, M. Campagna, G. K. Wertheim, E. Bucher, C. K. Jørgensen. Vol. 30: Rare Earths. IV + 197 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Cloth DM 68,-.

Dieser Band enthält 4 Aufsätze über seltene Erden. S. P. Sinha's Beitrag «Eine systematische Korrelation der Eigenschaften von f-Übergangsmetallionen» fasst empirische Regeln über die Eigenschaften der einzelnen Metallionen der 4f-Reihe zusammen. Dabei wird vor allem die Hypothese des «schiefen W» («inclined W» hypothesis) ausgiebig diskutiert. R. Reisfeld behandelt das Thema «Angeregte Zustände und Energie-Transfer von Donorkationen zu seltenen Erden in kondensierten Phasen». Ein Bei-

trag von *M. Campagna*, *G. K. Wertheim* und *E. Bucher* behandelt die Spektroskopie von homogenen Verbindungen der seltenen Erden mit gemischten Valenzen. In diesen beiden Beiträgen wird auch kurz auf technologische Anwendungen der behandelten Grundlagen-Untersuchungen eingegangen. Der vierte Beitrag von *C. K. Jørgensen* behandelt das Thema «Tiefliedende Valenzorbitale und Probleme von Entartungen und Intensitäten in Photoelektronenspektren». Der ganze Band ist sorgfältig illustriert und enthält rund 500 Literaturzitate, sodass er auch als Nachschlagewerk über moderne Forschungsrichtungen auf dem Gebiet der seltenen Erden nützliche Dienste erweisen dürfte.

*K. Wüthrich*

### Structure and Bonding

Herausgegeben von *R. Ferreira*, *C. Bonnelle*, *V. Gutmann*, *H. Mayer*, *J. K. Burdett*. Vol. 31: Bonding and Compounds of Less Abundant Metals. IV + 111 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1976. Cloth DM 42,-.

Dieser Band ist Diskussionen der Bindungseigenschaften und der Verbindungsbildung von weniger häufigen Metallen gewidmet und enthält 4 kürzere Beiträge. Ein Aufsatz von *R. Ferreira* behandelt das Thema «Paradoxe Übertretungen von Koopman's Theorem unter spezieller Berücksichtigung der 3d-Übergangselemente und der Lanthaniden». *C. Bonnelle* schreibt über Banden- und lokalisierte Zustände in metallischem Thorium, Uranium und Plutonium und in einigen Verbindungen dieser Metalle, die durch Röntgenspektroskopie untersucht wurden. *V. Gutmann* und *H. Mayer* behandeln die Problematik von Bindungsänderungen unter hohem Druck. Sie betonen vor allem die Vorteile des «functional approach» zur Behandlung dieses Teilgebiets der Bindungslehre. Der vierte Beitrag von *J. K. Burdett* behandelt ein einfaches semiquantitatives Molekülorbitalverfahren zur Bestimmung von Molekülformen. Dieser Band gibt auch für einen weiteren Kreis von Nichtspezialisten interessante Einblicke in Randgebiete der chemischen Bindungslehre.

*K. Wüthrich*

### New Synthetic Methods

Vol. 1. 168 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1975. Gebunden SFr. 59.40.

Vol. 2. 172 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1975. Gebunden SFr. 59.40.

Vol. 3. 243 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1975. Gebunden SFr. 74.80.

Als logische Fortsetzung der insgesamt sechs Bände umfassenden Reihe «Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie», die *A. Foerst* im Verlag Chemie von 1943–1970 herausgegeben hatte, erscheinen seit 1975 im gleichen Verlag handliche Bände mit dem oben erwähnten Titel. Während die Bände 1 und 2 ausschliesslich Übersichtsartikel enthalten, die zuvor in der Zeitschrift «Angewandte Chemie» erschienen waren, sind im Band 3 Referate eines 1974 abgehaltenen Symposiums über Metallatome in der chemischen Synthese wiedergegeben. Erstaunlich, wie rasch einige der hier beschriebenen Verfahren in das Standard-Arsenal organischer Methodik aufgenommen wurden. Die handlichen Bände im Taschenbuch-Format gehören zum persönlichen, literarischen Rüstzeug eines jeden präparativ Tätigen bzw. interessierten Studenten und Chemikers.

*R. Keese*

### Industrielle Organische Chemie

Von *K. Weissmerl* und *H.-J. Arpe*. XII + 378 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1976. Gebunden DM 68,-.

Bücher über industrielle organische Chemie, Vor- und Zwischenprodukte sind in mehrfacher Beziehung ein heikles Unternehmen: Über industrielle Herstellungsverfahren sind meist nur beschränkt Informationen erhältlich; die im Moment mengenmässig wichtigsten Verfahren werden oft in wenigen Jahren durch neuere Prozesse überholt sein; die Gefahr einer deskriptiven Aufzählung ist gross. Die Autoren des vorliegenden Buches sind sich dieser Schwierigkeiten bewusst: «Ein wesentliches Anliegen der Auto-

ren war das Bemühen um ein Höchstmass an Informationsqualität bei einer weite Leserkreise zufriedenstellenden Informationsquantität.» Diesem Ziel sind Weissmerl und Arpe tatsächlich gerecht geworden! Das Buch ist im Aufbau und Inhalt vorbildlich und originell. Die Aufteilung des Textes in Hauptspalte und Randspalte und herausklappbare Formelschemata erleichtert den Überblick sehr und öffnet das Verständnis für Zusammenhänge. Das Buch kann wärmstens empfohlen werden.

*H. Zollinger*

### Carbonium Ions. Vol. V: Miscellaneous Ions, Theory and Structure

Edited by *G. A. Olah* and *P. von R. Schleyer*. XII + 2491 pages. John Wiley & Sons Ltd., Chichester 1977. Bound £ 32,-.

Mit dem vorliegenden 5. Band ist die 1968 begonnene Monographie-Reihe über Carbokationen abgeschlossen worden. Der letzte Band enthält je ein Kapitel über Oxoniumionen, Acyliumionen, halogenierte Carbokationen, über Metallkomplexe von Carbokationen, über die MO-Theorie und die Kristallstruktur solcher Ionen. Auf das ursprünglich vorgesehene Gesamtregister wurde wohl zu Recht verzichtet, da die einzelnen Bände relativ ausführliche Register enthalten; ein Gesamtregister wäre wohl auch wegen dem grossen Zeitunterschied zwischen dem ersten und letzten Band recht inhomogen. Trotz diesen Nachteilen sind die Herausgeber zu beglückwünschen, dass ihnen die enorm grosse und schwierige Aufgabe der Darstellung dieses in den letzten 30 Jahren sehr intensiv bearbeiteten Gebietes überhaupt möglich war.

*H. Zollinger*

### Progress in Physical Organic Chemistry

By *R. W. Taft*. Volume 12. VIII + 368 pages. John Wiley & Sons Ltd., Chichester 1976. Bound £ 25.40.

Mit Band 12 wird diese Serie in bewährter Weise fortgesetzt, ob schon der frühere Mitherausgeber *A. Streitwieser* nun nicht mehr dafür zeichnet. Der vorliegende Band enthält 8 Kapitel, wovon die Hälfte sich mit Substituenten- und sterischen Effekten, zwei mit Zusammenhängen von NMR-Verschiebungen von  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{19}\text{F}$  mit der elektronischen Struktur der betreffenden Verbindungen befasst. Dazu kommen je ein Kapitel über Hydrierungswärmen und über aromatische Nitrierung. Obschon die heute bestehenden Schwierigkeiten in der vollständigen Erfassung der Literatur eines Gebietes nicht unterschätzt werden können, wäre es beim Nitrierungskapitel nützlich gewesen, wenn mehr als 43 Literaturzitate referiert worden wären.

*H. Zollinger*

### Was Wo

Verzeichnis von Veröffentlichungen über Arbeitssicherheit. Herausgeber: *Schweizerische Unfallversicherungsanstalt, SUVA*, Abteilung Unfallverhütung, Postfach, 6002 Luzern.

Um Unfälle und Berufskrankheiten wirksam bekämpfen zu können, ist es notwendig, die Schutzmassnahmen zu kennen. Diese sind in zahlreichen Publikationen, wie Vorschriften, Verordnungen, Richtlinien und dergleichen niedergelegt. Die SUVA hat deshalb ein Verzeichnis der verfügbaren schweizerischen Veröffentlichungen herausgegeben, die sich mit Fragen der Arbeitssicherheit befassen. Die Informationen sind nach Stichwörtern und zum Teil auch nach Titeln geordnet und die Herausgeber bzw. die Bezugsquellen aufgeführt. Ferner ist der Broschüre das Verzeichnis schweizerischer Zeitschriften beigelegt, in denen über Arbeitssicherheit berichtet wird. Das Verzeichnis ist in zwei Ausgaben erhältlich. Die vollständige Ausgabe (Bestell-Nr. 2042.d) ist unentbehrlich für das obere Kader, für Sicherheitsfachleute und Konstrukteure. Die Teilausgabe (Bestell-Nr. 2042/1.d) eignet sich für die Abgabe anlässlich von Schulungskursen, z. B. für das untere Kader. Das Verzeichnis ist zur Zeit nur in deutscher Sprache erhältlich. Die Teilausgabe kann kostenlos bei der SUVA, Abteilung Unfallverhütung, Postfach, 6002 Luzern, bezogen werden. Für die vollständige Ausgabe wird ein Kostenbeitrag von Fr. 5.- erhoben.

*SUVA*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen



## INTERKAMA '77

7. Internationaler Kongress mit Ausstellung für Messtechnik und Automatik

6. bis 12. Oktober 1977

Düsseldorf

Seit ihrer Entstehung im Jahre 1957 hat sich die INTERKAMA zur wichtigsten Automatisierungsmesse der Welt durchsetzen können. Neben der internationalen Ausstellung (ungefähr 900 Aussteller aus 23 Ländern) erwartet die Besucher ein wissenschaftlicher Kongress mit 47 Referaten zu den folgenden Themengruppen:

- Messtechnik und Mustererkennung in der Fertigungstechnik
- Automatisierung von Mess- und Prüfsystemen
- Einsatz fortgeschrittener Regelungsverfahren
- Warten und Leitstände
- Räumlich verteilte Prozessrechnersysteme
- Zuverlässigkeit und Sicherheit (Geräte)
- Zuverlässigkeit und Sicherheit (Systeme)
- Rechnergestützter Entwurf und Anwendungsprogrammierung von Regelungs-, Steuerungs- und Überwachungssystemen

Das Programm des INTERKAMA-Kongresses mit zwei parallelen Vortragsreihen dauert 1 ½ Tage und wird doppelt abgehalten: d. h. am Vortage der Messe-Eröffnung (5.10.77) und am Nachmittag des Eröffnungstages (6.10.77); die Wiederholung erfolgt dann am 10. und 11. Oktober 1977. Daneben finden eine Reihe von praxisbezogenen Kursen sowie eine Sonderschau über angewandte Forschung statt. Als Neuheit auf der Ausstellung kommt erstmals ein elektronisches Informationssystem zum Einsatz. Dieses System erlaubt dem Besucher von verschiedenen Stellen des Messegeländes, sich über Bildschirm oder ausgedruckt folgende Informationen über EDV-Anlage geben zu lassen:

1. Firmenanschrift, Stand-Nummer und Lieferprogramm eines jeden Ausstellers als gezielte Firmeninformation.
2. Auf die Frage nach einem Produkt des Warenverzeichnisses der INTERKAMA bekommt der Besucher alle Aussteller genannt, die dieses Produkt anbieten. Die Nennung erfolgt in einem optimierten Wegeplan vom jeweiligen Standort des Besuchers aus. Dabei ist es möglich, drei verschiedene Produkte abzufragen, die dann in einem Wegeplan mit separater Kennzeichnung zusammengefasst werden. Die Nennung des Ausstellers erfolgt hier mit einer Firmenkurzbezeichnung, Halle und Stand-Nummer. Die Beschränkung auf drei Produkte ist nötig, um noch einen vom Umfang her brauchbaren Laufplan zu erhalten.
3. Über die einfache Frage nach Produkten hinaus kann der Besucher in Zuordnung der im Warenverzeichnis genannten Exponate auf insgesamt 10 Anwendungsgebiete optimierte Wegepläne vom Besucherstandort aus mit Firmenkurzbezeichnungen erhalten.
4. Jeder Aussteller der INTERKAMA hat die Möglichkeit, unter dem Arbeitstitel «Besonderheiten» eine bestimmte Anzahl von Produkten verbal zu erläutern, von denen er meint, dass sie von der Technik der Anwendungsmöglichkeit oder z. B. vom Preis her für die Besucher besonders interessant sein könnten. Der Besucher kann hier einmal unter dem Namen des Ausstellers nach dessen Besonderheiten fragen, zum zweiten nach den Einzelprodukten des Warenverzeichnisses unter dem Stichwort «Besonderheiten» alle Firmen genannt bekommen, die sich zu diesem Produkt haben eintragen lassen. Diese Aussage erfolgt ebenfalls in Form eines optimierten Wegeplanes, und es sind gegebenenfalls bis zu drei Wegepläne miteinander zu kombinieren.
5. Als zusätzliches Angebot besteht die Möglichkeit, an den jeweiligen Tagen die einzelnen Programme der INTERKAMA-Kurse über das Informationssystem abzufragen.

Die verantwortlichen Gremien der INTERKAMA hoffen, mit diesem Angebot dem Besucher eine echte Erleichterung anzubieten. Eine erste Durchführung eines solchen Systems wird sicherlich nicht alle Wünsche befriedigen und möglicherweise auch nicht ohne Pannen ablaufen. Aus der Erfahrung der INTERKAMA '77 wird in der Weiterführung des INTERKAMA-Informationssystems zu lernen sein.

Nachfolgend publizieren wir einige bei der Redaktion eingegangene Standbesprechungen. An dieser Stelle möchten wir ebenfalls noch darauf hinweisen, dass die Reisebüros DANZAS und KUONI Pauschalreisen mit Flugzeug oder Bahn nach Düsseldorf durchführen.

mü

### Mettler Instrumente AG, Greifensee

*Genau dosieren zwischen 0,4 und 50 ml*

Für das Dosieren von Flüssigkeiten, Abfüllen von flüssigen Fertigprodukten in Fläschchen oder Ampullen und für das Pipettieren von Reagenzien hat die Mettler Instrumente AG, 8606 Greifensee-Zürich (Schweiz), ein hochpräzises Dosiergerät (Serie DV 1401...DV 1450) entwickelt. Es besteht aus einem Antriebsgerät, einer austauschbaren Bürette und einem Hahnenantrieb. 6 Wechselbüretten stehen zur Wahl: 1, 2, 5, 10, 20 und 50 ml. An einem Rädchen lässt sich die gewünschte Ausstossmenge im weiten Bereich von 40 bis 100% des Bürettenvolumens stufenlos einstellen. Der Ausstossbefehl erfolgt entweder durch Knopfdruck am Gerät selbst, durch Druck auf eine angeschlossene Fusstaste oder mittels Fernsteuerung. Das Gerät stösst hierauf in ca. 5 Sekunden die Flüssigkeit aus, mit einer hohen Reproduzierbarkeit von  $\pm 0,1\%$  des Totalvolumens. Das Füllen der Wechselbürette geschieht vollautomatisch in ca. 15 Sekunden, derweil eine Blockierung das Gerät gegen Fehlbedienung absichert und jeglichen Startbefehl wirkungslos macht.



Das Flüssigkeitssystem ist vollständig geschlossen und die verwendeten Kunststoffe hochresistent selbst gegen aggressive Stoffe. Das Dosiergerät wurde so robust konzipiert, dass es auch hartem Dauereinsatz gewachsen ist. **Halle 2, Stand 2F 02**

### Contraves AG, Zürich

Neben den bereits bekannten Rotationsviscometern für Labor und Industrie, sowie dem Covistat-F, einem Viscositäts-Mess- und Regelgerät, stellt Contraves die folgenden Neuentwicklungen vor:

#### Rechnergesteuerter Rheomat 30

Da die Fliesseigenschaften bei den verschiedensten Produkten ständig an Bedeutung gewinnen, ist es leicht verständlich, dass nicht nur in der Forschung, sondern speziell auch bei Routinemessungen für die Qualitätskontrolle immer mehr nach auto-



matisierten Messvorgängen gefragt wird. Dank der Rechnersteuerung kann beim Rheomat 30 nicht nur beim Programmieren, sondern auch bei der Durchführung und Überwachung der Messung und speziell auch bei der Auswertung der Messwerte ein Höchstmass an Automatisierung im Rheologielaor erreicht werden. Die Messergebnisse können entweder mit einem alphanumerischen Drucker festgehalten oder über einen Plotter direkt zur graphischen Darstellung verwendet werden. Die Hardware setzt sich aus folgenden Bausteinen zusammen:

- Rheomat 30 oder Low Shear 30 mit Messsystem
- Rechnersystem mit Messwertdrucker
- Schreiber

Contraves liefert selbstverständlich auch die Software, gespeichert auf Magnetbandkassetten. Damit wird eine einfache Bedienung erzielt, so dass keine Programmierkenntnisse notwendig sind.

#### Hochtemperatur-Messsystem Rheotemp

Der Rheotemp ist ein elektrisch beheiztes Hochtemperaturmesssystem, das in Verbindung mit den Contraves Rheometern Rheomat 15T oder Rheomat 30 verwendet wird. Kürzeste Thermostatisierungszeiten wer-



den mit dem Kegel/Platte-System erzielt, während das konzentrische Zylinder-System dank den wegwerfbaren Messbechern einfachste Reinigung ermöglicht. Die verschiedenen Messsystemarten sind austauschbar und können bis zu Temperaturen von 350°C verwendet werden.

#### Ex-geschützter Prozessviscometer Covitemp

Der neuentwickelte Drehmomentenmesser für Prozessviscometer nach dem Rotationsprinzip ermöglicht dank druckfester Kapselung die explosionsgeschützte Ausführung.



Ein kontaktloser Winkelgeber liefert das Ausgangssignal von 4 bis 20 mA für Mess-, Registrier- und Regelzwecke. Der max. Auslenkwinkel von 30° für 100% Drehmoment gewährleistet eine kurze Ansprechzeit. Zudem ist für das Messsignal eine verstellbare Dämpfung vorhanden. Über die Fernbedienung der Drehzahl kann selbst mit dem Prozessviscometer das Fließverhalten kontinuierlich überwacht werden.

**Halle 3, Stand 3I 08**

### Infochroma GmbH, München

#### Computer-Integratoren für die Chromatographie

Bei der digitalen Auswertung von chromatographischen Daten kommt es vor allem auf eine exakte Signalanalyse an.

Die neuen Einkanalauswertesysteme «Supergrator» benutzen hierzu u. a. die 1. und 2. Ableitung zur automatischen Bestimmung der Basislinie bei positiver Basisliniendrift, genaue Bestimmung von Umkehrpunkten durch mathematische Berechnung des besten Polynoms. 23 verschiedene und im Programm beliebig oft zu benutzende Zeitmarken erlauben die Korregierung auch der schwierigsten Basislinienverläufe.

Komfortabel und sicher ist die Bedienung bei Programmierung. 31 verschiedene Auswerteprogramme, sowie Kalibrierungstabellen lassen sich durch Dialog mit dem Gerät in den ZK-Speicher eingeben.

Es sind alle bekannten Rechenoperationen, wie Normalisation mit und ohne Faktor, Interner und Externer Standard durchführbar.

**UV/VIS-Detektor für die LC/HPLC**

Dieser speziell für die Flüssigkeitschromatographie entwickelte, hochempfindliche Detektor ermöglicht Messungen im Wellenlängenbereich von 190–650 nm.

Es handelt sich bei diesem Gerät um ein Zweistrahlensystem. Die Durchflusszellen haben ein Totvolumen von 8 µl bei 10 mm Schichtdicke. Über Quarzlichtleiter wird das monochromatische Licht zu den Zellen geführt, sodass keine störenden Einflüsse das optische Signal verfälschen können. Der Detektor arbeitet in den Messbereichen  $2,56 \div 0,005$  A linear.

Als Erweiterung ist ein Wellenlängenantrieb lieferbar. Der Detektor ist über 1/16"-Verbindungen an jedes Pumpensystem anschliessbar.

**Element-Spezifischer Gaschromatographie-Detektor**

zum Nachweis von Halogen-, Stickstoff- oder Schwefelverbindungen

Der Hall-Detektor Modell 700 misst die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit eines Elektrolyten, wenn gasförmige Substanzen in die Lösung eingeleitet werden. Die Reduktion bzw. Oxydation des Säuleneluates geschieht in einer 800°C heissen Pyrolyseeinheit mittels geeigneter Katalysatoren. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 50 pg.

**TOC-Messungen in Trinkwasser**

sind mit diesem Analysengerät ohne Interferenz von anorganischem Kohlenstoff schnell und genau durchzuführen.

Es handelt sich bei diesem Gerät um eine Weiterentwicklung von schon bekannten TOC-Analysatoren, die zur Messung den organischen Kohlenstoff zu Methan reduzieren und anschliessend mittels eines Flammenionisations-Detektors die quantitative Bestimmung vornehmen. Die Schwierigkeiten liegen in der reproduzierbaren Trennung von anorganischem und organischem Kohlenstoff, sodass bei dieser Messmethode nur eine Genauigkeit bei niedrigen TOC-Werten von 1 ppm erreicht wird.

Durch ein neuentwickeltes Trennverfahren von organischem und anorganischem Kohlenstoff sind mit dem neuen Gerät Messungen von 2,0–0,01 ppm TOC durchführbar. Als Detektor wird wieder ein FID verwendet.

Die Diskriminierung von anorganischem und organischem Kohlenstoff ist grösser als 20000 : 1.

Es wird eine Probemenge von ca. 50 ml benötigt. Die Analysenzeit beträgt 8,5 min.

**Tragbarer Ozonanalysator**

Nur 9 kg wiegt dieses tragbare Messgerät, hat dabei allerdings die Messgenauigkeit von grossen Standgeräten.

Die eingebaute Batterie und die Äthylengasversorgung, die für die Chemilumineszenzreaktion mit Ozon benötigt wird, erlauben einen 10-stündigen kontinuierlichen Betrieb.

Durch die 4 umschaltbaren Messbereiche sind Messungen von 0,001 ppm–1 ppm möglich. **Halle 9, Stand 9 C 11**

**Technikon GmbH, Bad Vilbel**

*Auto Analyzer® II mit Minicomputer für Prozesskontrolle*

TECHNICON hat sein vielfach in Labors eingesetztes Auto Analyzer® II-System mit einem Minicomputer und einem System zur direkten Probenahme kombiniert.

Vom Rechner gesteuerte Magnetventile führen dem Auto Analyzer® wahlweise verschiedene Probenströme zu, die in den analytischen Einheiten für den entsprechenden Detektor z.B. Photometer (330 bis 800 nm), Fluoronephelometer, Flammenphotometer, Zellzähler und ionenselektive Elektroden (Beschreibung s. u.) aufbereitet werden.

Die Messwerte werden dem Computer zugeführt. Dort werden Basislinienkontrolle, Standardisierung, Messwertkontrolle und -prüfung durchgeführt.

Ein Ausgang des Rechners geht auf den Linienschreiber. Aufgrund der charakteristischen Peaks ist auf diese Weise auch eine visuelle und qualitative Kontrolle des Messvorgangs möglich.

Ein Drucker liefert die Messwerte in digitaler Form, zugeordnet zu den entsprechenden Probeströmen und den Bestimmungen. Ausserdem sind statistische Auswertungen, graphische Langzeitaufzeichnungen sowie sonstige Datenaufbereitung für Steuerung, Regelung und Messung möglich.

*Auto Analyzer® mit ionensensitiven Elektroden*

Technikon bietet für die Wasseranalyse den Auto Analyzer jetzt auch mit ionensensitiven Elektroden (ISE) an, zur Messung von pH, NH<sub>3</sub> und F, in naher Zukunft auch von Cl und der Leitfähigkeit. Anstelle der sonst üblichen Detektoren wie z.B. Photometer, Fluoronephelometer, Flammenphotometer oder Zellzähler treten bei dieser neuen Version in 3 verschiedenen Kanälen je eine spezifische und eine Referenzelektrode, die bei definierter Temperatur die Aktivitäten der entsprechenden Ionen messen. Einige Vorteile der Elektrodenmesstechnik gegenüber den üblichen kolorimetrischen Methoden sind:

- höhere Stabilität
- kein Reagenzienverbrauch
- leichte Handhabung
- einfache Probenvorbereitung.

Die Ergebnisse werden in Form einer Serie von Peaks auf vorkalibriertem Papier registriert und können von einem Messwertdrucker auch digital ausgedruckt werden. Messbereiche für die 3 z.Z. erhältlichen Tests:

NH<sub>3</sub> 0, 1–10, 1–100, 10–1000 mg N/l  
F 0,04–0,4, 0,4–4, 4–400 mg F/l  
pH 3–10

**SMA/PLUS für ein Wasserchemisches Profil**

Mit dem Vielfachanalysator SMA/PLUS können Sie aus einer einzigen Wasserprobe oder aus einem Bodenfiltrat mehrere Tests gleichzeitig durchführen. Entsprechend Ihren Laboranforderungen wählen Sie unter folgenden Tests eine Kombination von 4 bis 12 Messparametern (Messbereiche in ppm):

NH <sub>3</sub>	0–100 ppm	0–1 ppm
NO <sub>2</sub>	0–10 ppm	0–0,5 ppm
NO <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	0,40 ppm	0–2 ppm
PO <sub>4</sub>	0–10 ppm	0–1 ppm
SiO <sub>2</sub>	0–5 ppm	0–1 ppm
Sulfid	0–10 ppm	
Cl	0–20 g/l	0–200 ppm
Ca	0–500 ppm	–
Mg	0–1000 ppm	–
Fe	gelöst	0–1 ppm
Fe	gesamt	0–1 ppm
Mn	0–5 ppm	0–1 ppm

Weitere Bestimmungen werden z. Z. auf das System appliziert. Die Darstellung der Laborbefunde in Form eines «Wasserchemischen Profils» erleichtert die Interpretation und erhöht die Aussagekraft der Information. Über den Schreiber des SMA-Systems werden die Analysenergebnisse auf vorkalibriertem Registrierpapier direkt in Konzentrationseinheiten aufgezeichnet.

Aufgrund des modularen Aufbaus des Systems kann bei Bedarf eine Umrüstung oder eine Erweiterung von Tests vorgenommen werden. **Halle 10, Stand 10 B 17**

**Vacuum Generators GmbH, Berlin**

Die Firma Vacuum Generators GmbH zeigt auf ihrem Stand das doppelfokussierende Massenspektrometer *Micromass 70-70 F*, ein modernes Massenspektrometer für die organische Analytik. Aufgrund seines optimierten ionenoptischen Konzepts, das auf Hintenberger und König zurückgeht, zeichnet sich dieses Gerät durch hohe Nachweisempfindlichkeit und hohes Auflösungsvermögen aus. Einige der herausragenden Merkmale des *Micromass 70-70 F* sind: die hohe Scangeschwindigkeit und die kurze Rücksprungzeit des Magneten, die problemlose GC-MS-Arbeit mit Kapillarsäulen auch bei Hochauflösung gewährleisten –, die standardmässige Ausrüstung mit einer kombinierten Ionenquelle für chemische und Elektronenstoss-Ionisation –, die vier Einlässe in die Ionenquelle, die den gleichzeitigen Anschluss von bis zu vier Probenzuführungssystemen gestatten –, die leistungsfähige Ionenquellenpumpe, durch die die Aufnahme von Trägergasen bis zu 10 ml/min in der Quelle ermöglicht wird –, und sein modulares Konzept: Das *Micromass 70-70 F* ist durch seine vielseitigen Zusatzeinrichtungen für modernste Messmethoden gerüstet, wie z.B. Felddesorption und Feldionisation, Massenfragmentographie bei Hochauflösung, Linked Scan von Magnetfeld und elektro-

statischem Analysator zum Nachweis metastabiler Ionen.

Mit dem Micromass 70-70 F wird dem Analytiker ein ausserordentlich vielseitiges, modernes und robustes Gerät mit einem günstigen Preis/Leistungs-Verhältnis in die Hand gegeben.



Ebenfalls auf dem Stand von Vacuum Generators GmbH wird ein Datensystem DS 2050 aus der 2000-Serie von VG Data Systems gezeigt. Diese Datensystemserie ist konzipiert für ausserordentlich schnelle, einfache und flexible Behandlung von Problemen der organischen Analytik. Die ausgefeilte Software für Datenerfassung, Datenreduktion und Datendarstellung bietet neben Standardeinrichtungen für Nieder- und Hochauflösung eine Reihe einzigartiger Möglichkeiten, wie z.B. Echtzeit Massenmaximierung nach Biller und Biemann, interaktive Elementzusammensetzung am Datensichtgerät, Rückwärtsbibliotheksuche mit Renormalisierung, Benutzung von Filtern bei der Bibliotheksuche und andere. Ein kompetentes Team von Software-Echtwicklern stellt sicher, dass durch Softwareergänzungen, wie zum Beispiel durch die Einführung von Echtzeit Diagnostic Software, MIKES-Software u.a. jederzeit der «state of art» gewahrt ist. Moderne Computer in LSI-Technik, eine Vielzahl erhältlicher peripherer Einrichtungen und ein modulares Konzept gewährleisten eine optimale Anpassung der Systeme an die Anforderungen des Benutzers, wobei Ausbaufähigkeit stets sichergestellt ist. Die Palette der VG 2000 Datensystemserie reicht von dedizierten Systemen über Foreground/Background Systeme bis hin zu Konfigurationen zum simultanen Betrieb mehrerer Massenspektrometer, die von verschiedensten Herstellern stammen können. Das gezeigte DS 2050 ist ein Foreground/Background Datensystem aus dieser Palette.

Halle 3, Stand 3B 15

### Chemie und Filter GmbH, Heidelberg Chemie und Filter AG, Regensburg

Fernsteuerung der Dosierpumpe –  
Neue Steuermöglichkeit für Dosierpumpen

Die elektronischen Magnet-Membran-Dosierpumpen *Pro Minent* haben sich seit vielen Jahren in vielseitigem Einsatz in der Industrie bewährt und einen hohen Bekanntheitsgrad erreicht.

Ihr Vorteil gegenüber konventionellen Pumpen liegt hauptsächlich darin, dass sie durch getrennte Regelmöglichkeit der Hubfrequenz und der Hublänge (= Fördervolumen pro Hub) nicht nur einen sehr hohen Regelbereich von 1 : 250 statt wie sonst üblich 1 : 10 haben, sondern durch die elektronische Frequenzregelung auch sehr leicht jedem Verfahrensprozess ohne aufwendige Zusatztechnik anpassbar sind.

Seit längerer Zeit ist es technisch schon möglich, durch Zuschaltung von *Dulcometer*-Steuerungen die Hubfrequenz dieser Pumpen nicht nur manuell für kontinuierliche Dosierung voreinzustellen, sondern sie abhängig von einem Messwert (z.B. pH, rH, Leitfähigkeit und anderes mehr) automatisch zu steuern. Damit ergibt sich eine preisgünstige, technisch hervorragende Automatisierung im Verfahrensprozess mit diesen Dosierpumpen.

Die *Pro Minent electronic* Dosierpumpe wurde jetzt mit einer weiteren Verbesserung vorgestellt:

Ausser der vollautomatischen Frequenzregelung kann nun auch die Hublänge und d.h. das Fördervolumen pro Hub manuell oder automatisch ferngesteuert werden. Zu diesem Zweck ist an der Pumpe selbst ein Stellmotor angebracht, der die Einstellung der Hublänge übernimmt. Der Lieferumfang umfasst ausser der Pumpe mit angebaute Stellmotor einen Steuerkasten, in dem die elektronische Schaltung eingebaut ist, und an dem sich ein Anzeigergerät befindet, an dem die Hublängeneinstellung in % abgelesen werden kann. Ein Schalter ermöglicht die Stellung Hubverminderung, Hubvergrößerung, Stillstand sowie Automatik. Im Falle von Automatik kann die Hublänge durch Verwendung eines *Dulcometer*-Messverstärkers mit zwei Schaltpunkten vollautomatisch in Abhängigkeit eines Messwertes gesteuert werden.

Klassischer Einsatzzweck einer Pumpe mit vollautomatischer Hubfrequenz und Hublängen-Steuerung ist z.B. eine Durchflusswasser-Neutralisation, bei der sowohl die Durchflussmenge als auch die pH-Werte selbst sehr stark schwanken. Für solche Fälle reicht eine Pumpe mit einem Regelglied nicht aus, da sonst bei geringem Durchfluss überdosiert wird, bzw. bei starkem Durchfluss nicht genügend dosiert werden kann. Bei Verwendung dieser Pumpe mit motorischer Hublängenverstellung kann z.B. über einen Durchflusszähler die Frequenz angesteuert werden, während die Menge pro Hub vollautomatisch durch die Differenz zwischen Soll- und Istwert des pH-Wertes geregelt wird. Damit erreicht man eine sehr gute Regelung bei gleichzeitiger Chemikalien-Einsparung.

Die manuelle Fernsteuerung der Dosierpumpe ist für solche Einsatzzwecke denkbar, wo die Dosierpumpen-Einstellung in der Schaltzentrale ablesbar sein soll und wo mittels der Fernverstellung eine Korrektur ebenfalls von der Schaltzentrale aus erfolgen soll. Anwendungsbereich z.B. die Kern-

forschung. Hier kann die Dosierpumpe selbst in strahlungsgefährdeten Räumen aufgestellt werden und ihre Dosierleistung problemlos über Hublänge und Hubfrequenz von der Schaltzentrale aus kontrolliert werden.

Durch die Hubfernverstellung erschliesst die *Pro Minent electronic* Dosierpumpe weitere und neue Einsatzmöglichkeiten für den vollautomatischen und prozessabhängigen Betrieb von Dosierpumpen bei gleichzeitig hoher Zuverlässigkeit.

Halle 7, Stand 7C 46

### Elesta AG, Bad Ragaz

Kleinlichtschranken OLS 322/222/120

Elesta stellt ihre neue Kleinlichtschrankenreihe vor.

Diese Lichtschrankenreihe umfasst Reflexionslichtschranken von 0,1–2 m Strahlweite, sowie Einweg-Lichtschranken für Strahlweiten zwischen 0–5 m. Die Lichtschranken arbeiten mit gepulstem Infrarotlicht von Ga-As-Halbleitersendern, mit hoher Fremdlicht-Unempfindlichkeit und Störfestigkeit durch Wechsellicht-Betrieb und Störaustastung. Schaltungsaufbau in modernster Dickfilmtechnik. Schaltzustands-Anzeige durch Ga-As-Diode. Zwei antivalente Transistor-Ausgänge (Schaltstufen für Relais-Ansteuerung bis max. 30 VDC) ermöglichen Hell- und Dunkel-schaltung. Die Speisespannung der Lichtschranken beträgt 24 VDC. Schaltverstärker und Netzteil (220 V/50 Hz) sind im Kunststoff-Einbau-Gehäuse (Schutzart IP 30/IP 10) oder für Aufbau im Aluminiumgehäuse IP 65 erhältlich. Die Schaltverstärker sind wahlweise in Relais-technik (220 V/6 AAC), in Transistortechnik (max. 50 VDC, max. 2 ADC) oder in Thyristor-technik (110–220 V ± 20%, max. 1 AAC) lieferbar, auch Ausführungen mit Anzug- und Abfallverzögerungen sind im Programm. Die Abmessungen der Lichtschranken betragen nur 50 × 42 × 12 mm. Der elektrische Anschluss erfolgt durch ein Kabel von 1,5 m Länge und 4 × 0,25 mm<sup>2</sup> Querschnitt. Die mechanische Befestigung kann seitlich oder von hinten erfolgen.

Die robuste Ausführung der Lichtschranken im Aluminiumgehäuse mit Schutzart IP 65, die Unempfindlichkeit gegenüber Fremdlicht, diffuser Reflexion und Vibration sowie die einfache Montage ergeben interessante Einsatzmöglichkeiten.

Halle 8, Stand A 11

### Digital Equipment GmbH, München

Integriertes Systemkonzept für die Fertigungssteuerung und Betriebsdatenerfassung

Digital Equipment zeigt auf der Interkama '77 das im April dieses Jahres angekündigte Distributed Plant Management-System DPM. Es handelt sich dabei um ein integriertes Systemkonzept für die Fertigungssteuerung und Betriebsdatenerfassung, das mit einer einzigen Rechnerfamilie realisier-

bar ist – vom Mikrocomputer LSI-11 in den Prozessuntersystemen bis zum Systemrechner, der je nach Anforderung ein PDP-11/34 oder PDP-11/70 sein kann.

Ausgestellt wird ein Modell DPM 60, an das zwei BDE-Terminals RT805 über den für dieses System konzipierten Datenbus DECdataway angeschlossen sind. Zentraleinheit des DPM 60 ist ein PDP-11/34-Rechner mit 192 K-Bytes Hauptspeicher und 7,5 Mio. Bytes externen Plattenspeichern. Die für Wand- oder Sockelmontage ausgelegten BDE-Terminals sind als Eingabestationen für einen ganzen Fertigungsbereich vorgesehen. Sie verfügen über ein für Industriezwecke ausgelegtes numerisches Tastenfeld mit zwölf Eingabetasten, acht Übertragungstasten und fünf Funktionstasten, einer Anzeige mit 32 alphanumerischen Zeichen, einem Steuerfeld mit sechs Anzeigetasten sowie einer akustischen Alarmanzeige. Die Eingabe der Daten (Arbeitsabläufe, Personaleinsätze etc.) erfolgt über gelochte bzw. markierte Karten oder über Plastik-Ausweise. Datenerfassungseinheiten und Prozessuntersysteme können über den DECdataway, einen seriellen Datenbus, bis auf Entfernungen von 4500 m mit dem Rechner verbunden werden. Der Bus arbeitet dabei als Datenübertragungsleitung in zwei Richtungen zwischen dem

Rechner und bis zu 63 Geräten innerhalb des gesamten Betriebes. Die Übertragungsgeschwindigkeit beträgt 56 K-Baud.

Die Anwendungsgebiete des DPM-Systems erstrecken sich von der Automobil- über die Elektronikindustrie bis hin zur metall-erzeugenden und metallverarbeitenden Industrie sowie der Grundstoffindustrie.

Die Funktionsweise eines integrierten Fertigungssteuerungs- und Betriebsdatenerfassungssystems wird auf der Interkama '77 anhand einer Fischertechnik-Modellanlage demonstriert, die nach dem Konzept des DPM-Systems gebaut wurde.

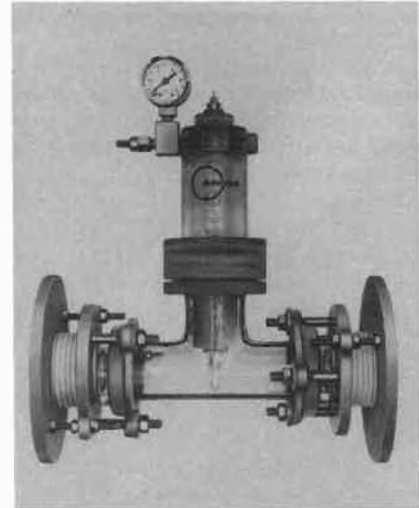
Halle 9, Stand 9 CO 2

### Dr. W. Ingold KG, Frankfurt

#### pH-Geber steckgekuppelt

Kein Stecker geht durch die druck- und wasserdichte Verschraubung der Armatur. Also musste zum Elektrodenwechsel gelötet und geklemmt werden. Das auf der Interkama vorgestellte neue Konzept: Steckkopf-Elektroden plus dazugehörige Messgeber. Der Steckkopf, von einer Dichtung umfasst, schaut aus der Glocke des Durchlaufgebers heraus, wie es im Bild zu sehen ist.

Erstmals wird gezeigt: Der Stecker als Schnellkupplung für den kompletten Ge-



ber. Das kann beispielsweise ein Eintauchgeber sein, der mit drei Elektroden und einer Ultraschallreinigung bestückt ist. Das klingt ganz banal – ist es aber nicht. Kein handelsüblicher Mehrfachstecker weist einen so hohen Isolationswiderstand auf, wie es der pannenfreie Industrieinsatz von Glaselektroden erfordert.

Halle 3, Stand 3 A 15

## Firmenporträt der Kontron AG, Zürich

Kontron AG ist eine internationale Marketing-Organisation für Instrumente und Systeme der Analytik, Medizin und Elektronik mit Hauptsitz in der Schweiz. Als Hersteller von selbst entwickelten Geräten verfügt Kontron über eine Eigenproduktion mit sechs Fabrikationsstätten, wovon sich zwei in der Schweiz befinden. Von den insgesamt 1450 Mitarbeitern der Firma werden 350 in der Schweiz beschäftigt.

Die von Kontron zum Verkauf angebotenen Geräte und Systeme, sowie deren Zubehör stammen von

- den der Kontron-Gruppe angeschlossenen Fabrikationsstätten,
- befreundeten Produktionsbetrieben, welche nach den von Kontron aufgestellten Spezifikationen fabrizieren,
- Herstellern, die Kontron vollumfänglich vertritt, d. h. an deren Stelle tätig ist.

Die Kontron hat ihr Programm in folgende drei Operationen aufgeteilt:

- Analytik und Laborbedarf
- Elektronik
- Medizintechnik

Die Abteilung Analytik und Laborbedarf steht unter der Leitung von Herrn *W. Pfister*, Phys. ETH und Herrn *O. Wirth*, El. Ing. ETH.

Neben der Kontron Analytik bestehen seit 1964 eine gut eingeführte *Kontron Elektronik* und seit 1972 die *Kontron Medical*. Nachfolgend werden einige wichtige Geräte und Produkte aus dem Kontron-Analytik-Programm kurz vorgestellt.

#### Eigenprodukte von Kontron für die Gesamtausrüstung des biochemisch-analytischen Labors

Aus der *Tegimenta*, Rotkreuz (Kanton Zug) stammen die Ultrazentrifugen TGA-50, TGA-65 und TGA-75. Alle drei Geräte sind mit verschiedenen Programmen ausgerüstet, welche auf Tastendruck abgerufen werden können. Die Einstellung der Parameter: Umlaufgeschwindigkeit, Zeit, Rotortemperatur und Temperaturbegrenzung erfolgt mittels digitaler Vorwahl.

Das jeweils eingestellte Programm kann durch den Benutzer mittels eines Schlüssels vor fremden Eingriffen geschützt werden. Das Lieferprogramm dieser äusserst ge-



Hauptsitz der Kontron AG an der Bernerstrasse-Süd 169 in Zürich



Ultrazentrifuge der TGA-Serie

räuscharmen Ultrazentrifugen wurde kürzlich erweitert durch eine Kühlzentrifuge. Zur Registrierung von Messdaten sowie zur Prozessüberwachung bietet Kontron aus ihrer Produktionsstätte *W + W Electronic*, Basel, ein umfangreiches Schreiberprogramm an. Es umfasst vom einfachen 1-Kanal- bis zum 6-Kanal-Schreiber mit austauschbaren Modulen für mehrere verschiedene Messbereiche ebenso Zubehörsätze für den X-Y-Betrieb. Im weiteren sind zu erwähnen:

- Schreiber mit linear-logarithmischer Registrierung
- Schreiber mit Integratoren
- Module für Pt-100- und TC-Messfühler
- Netzunabhängige Geräte für den feldmässigen Einsatz.

Neben den Registriergeräten stammt aus der Produktion von *W + W* ebenfalls eine Serie von  $\gamma$ -Zählern. Diese mikroprozessor-gesteuerten Geräte verfügen über eine sehr hohe Durchlaufkapazität dank einem einfachen Kassettensystem, das die Be- und Entladezeit auf ein Minimum reduziert. Mittels Datenverarbeitung sind diese Geräte überdies mit zunehmender Grösse rationalisiert. Ein Markierungssystem an

den Kassetten erlaubt eine Probenverarbeitung von mehreren Benutzern. Fassungsvermögen: 252 resp. 1032 Proben pro Durchlauf.

Nach denselben Gesichtspunkten ist der neue  $\beta$ -Scintillationszähler MR 300 aufgebaut, welcher mit oder ohne Probenkühlung erhältlich ist.

 $\beta$ -Counter MR 300

Aus dem weiteren Kontron-Produktionsprogramm sind vor allem die *Fluorimetrie-geräte* zu erwähnen. Für die qualitative Analytik steht ein Spektrofluorometer mit variabler Wellenlänge für Anregung und Emission und ein Filterfluorometer für die quantitative Analyse zur Verfügung. Für die biochemische Analytik wird ein programmierbarer Aminosäureanalysator (*Liquimat III*) der mittleren Preisklasse hergestellt.

Besonders hervorzuheben im Kontron-Programm sind die *Uvikon* Spektralfotometer. Die Entwicklung dieser Ein- und Zweistrahlgeräte erfolgte unter spezieller Berücksichtigung der Schweizer Kunden und nach den von Kontron aufgestellten Anforderungen. Erwähnenswert sind unter

anderem die einfache und übersichtliche Anordnung der Bedienungselemente, die kompakte Bauweise sowie der günstige Preis.

*Geräte für die Chromatographie, speziell die Hochdruckflüssigchromatographie:*

Dieses stark nach dem Zubehör orientierte Gebiet vermittelt neben Detektoren (*Uvikon*), Pumpen (*Altex*) auch Ventile, Fittings, usw.

Auf dem Gerätesektor bietet Kontron ausserdem Geräte zur Umweltschutzanalyse und zur Material- und Strukturanalyse (Transmissions- und Rasterelektronenmikroskope sowie Bildanalysengeräte) an. Für die klinische Chemie vertritt Kontron die Interessen der Firmen *Corning Medical* und *Contraves*.

In der Analytik wie auch in der Medizintechnik stehen bei Kontron die technische Beratung und ein gut ausgebautes Netz von Servicestellen (in Basel, Bern, Lausanne und Zürich) im Vordergrund, damit dem Kunden eine optimale Nutzung der Geräte gewährleistet ist.

Mit dem Programm *Laborbedarf* versucht Kontron sämtliche im Labor gebräuchlichen Artikel zu vermitteln, z. B.:

- Laborhilfsgeräte (z. B. *Precisa*-Waagen)
- diverses Zubehör
- Verbrauchsmaterial
- Spezialchemikalien

Das gesamte Laborbedarfsangebot ist in einem Katalog zusammengestellt. Dank rationeller Lagerbuchhaltung sowie Schnellversand lassen sich Kundenwünsche in kürzester Zeit erledigen. Daneben ist das gesamte Angebot ebenfalls in den Diskontron-Geschäften in Basel, Bern, Lausanne und Zürich erhältlich.

Die Kontron ist heute dank der dynamischen Einstellung ihrer Geschäftsleitung und Mitarbeiter zum bedeutendsten Unternehmen dieser Art in der Schweiz geworden und hat sich in über 20 weiteren Ländern (z. B. Deutschland, Frankreich, Italien) einen guten Namen erarbeitet.

## Neue Vertretungen

### Büchi Laboratoriumstechnik AG, Flawil

Das bekannte Schweizer Unternehmen in Flawil hat am 1. Juni 1977 den Verkauf, die Beratung und den Service der *Colora*-Geräte übernommen.

Das Produkteprogramm umfasst:

- Kleinthermostate
- Kryothermostate
- Kleinkryostate
- Tauchkühler
- Umwälzthermostate

Einfache Bedienung und grosse Zuverlässigkeit kennzeichnen unsere Kleinthermo-

staten Serie K. Sie umfasst fünf Grundgeräte, die sich in Regelung, Temperaturbereich und Pumpenausstattung unterscheiden.



Ihre besonderen Merkmale sind:

- Regelung je nach Modell mit Ausdehnungsregler, Kontaktthermometer, bzw. vollelektronischem PI-Regler mit Impulspaketsteuerung.
- Temperaturbereich bis maximal +150°C.
- Temperatureinstellung kontinuierlich oder über Festpunktvorwahl (z. B. +25, +30, +37, +56°C).
- Einrichtung zur Fremdkühlung bis maximal -60°C.
- Temperierbad und Pumpe aus nichtrostendem Edelstahl.
- Thermostatenteil auch als Eintauchthermostat in Verbindung mit offenen Temperierbädern (Serie ET).



- Umwälzpumpen als Druck- oder Druck- und Saugpumpen für geschlossene und offene Verbraucher.
- Absicherung gegen Trockenlauf.

Colora-Kleinkryostaten sind handliche Tischkühlgeräte zum universellen Einsatz für Bad- oder Umwälzkühlung.

Sie bieten folgende Vorteile:

- Geringer Platzbedarf.
- Grosses eingebautes Kühlbad von 7 Litern.

## Chemie-Wirtschaft

### ,Rollpress'-Lizenz an japanische Grossfirma

Von Roll, ein Unternehmen, das unter anderem weltweit auf dem Gebiet des Umweltschutzes tätig ist, hat unter Vermittlung des Handelsunternehmens Marubeni Corporation an Takuma Co. Ltd. eine Lizenz für die Herstellung und den Verkauf der von Roll-Siebbandpresse in Japan erteilt. Der Vertrag wurde für zehn Jahre abgeschlossen, wobei eine einmalige Zahlung für die Know-how-Übergabe und eine Lizenzgebühr pro verkaufte Presse vereinbart wurde. Die Genehmigung der japanischen Regierung liegt bereits vor. Die von Roll-Siebbandpresse ist in verschiedenen Grössen erhältlich und ermöglicht die kontinuierliche Entwässerung von Schlamm aus Kläranlagen und industriellen Betrieben. Sie kann jedoch nicht nur im Abwassersektor, sondern auch im Produktionsbereich eingesetzt werden. Als besondere Vorteile der Rollpress verdient hervorgehoben zu werden, dass sie dank eines dritten Bandes einen erhöhten Flächen-Druck ausüben kann und eine hohe Leistung mit relativ geringen Energie-, Wartungs- und Bedienungskosten erzielt. vrz

### Du Pont in Europa erwartet Umsatzverdoppelung innerhalb fünf Jahren

«Du Pont erwartet in den nächsten fünf Jahren eine Verdoppelung des Umsatzes in

- Hohe Kühlleistung bis 390 Watt (0°C).
- Weiter Arbeitsbereich von -40°C bis +40°C.
- Hohe Temperaturkonstanz von  $\pm 0,02^\circ\text{C}$  (nach DIN 58966).
- Verschiedene Umwälzpumpen für angeschlossene Verbraucher.
- Spezielles Regelsystem ohne Verwendung elektrischer Heizkörper (Heissgasgegenheizung).

Unsere Tauchkühler-Serie TK umfasst fünf Grundmodelle, gestaffelt nach Leistung und Preis. Eigenschaften:

- Schnelles, problemloses Arbeiten mit flexiblen Kühlelementen.
- Universeller Einsatz durch individuelle Gestaltung der Verdampfer in Form und Material (auch Edelstahl).
- Hohe Kühlleistung durch Direktverdampfung im Kühlelement.



- Arbeitstemperaturbereich je nach Modell bis -20°C, -40°C oder -90°C.
- Eingebauter, elektronischer Temperaturregler, erreichbare Temperaturkonstanz  $\pm 0,02^\circ\text{C}$  (nach DIN 58966).
- Hautpeinsatzgebiet: Vakuumtechnik (Kühlfallen), Flüssigkeitsbäder, zur Bereichserweiterung von Thermostaten zu tieferen Temperaturen, Kühlung in Dewargefässen. **Leserdienst 41**

### Comptronix AG, Horgen und Allschwil

Die Firma Infotronics Ltd., Shannon, Irland, ist in den Besitz der Firma LDC Laboratory Data Control (einer Division des Milton Roy-Konzerns) übergegangen und dient der LDC als Engineering-Gruppe für die Anwendung neuester Technologien (sprich Mikroprozessoren) in der Analytik. Mit dem CRS-304 Mikrocomputer, der sich auch in der Schweiz grosser Beliebtheit erfreut, hat sich die Firma Infotronics schon letztes Jahr aus der gefährlichen Lage der «receivership», einer Art Nachlassstundung durch die Bank, gerettet.

In der Schweiz liegt die Kundenbetreuung für Infotronics-Produkte seit Anfang 1976 bei der Firma Comptronix AG (Horgen und Allschwil). **Leserdienst 42**

Europa und eine Rückkehr zu befriedigenden Erträgen», so lautet die Prognose von Ernest F. Ruppe, Verwaltungsratsvorsitzender der Du Pont de Nemours International S.A. in Genf in der Jahresübersicht «Du Pont Europa 1976» über die Geschäftstätigkeit der Du Pont Gruppe in Europa.

Für das Jahr 1977 sieht er ein bedeutendes Wachstum voraus; dennoch dürfte prozentual nicht die gleiche Umsatzsteigerung zu erzielen sein wie im Jahr 1976, in dem Du Pont und die konsolidierten Tochtergesellschaften einen Umsatzanstieg um 16% auf insgesamt 1,083 Mrd. Dollar verzeichneten. Bessere Kapazitätsauslastungen sowie Preisanhebungen dürften 1977 zur Verbesserung der Ertragslage beitragen. Bei der Erörterung des Geschäftsverlaufs im vergangenen Jahr hob Herr Ruppe hervor, dass sich 1976 die Geschäftstätigkeit Du Ponts in Europa von der schweren Rezession des Vorjahres grösstenteils erholen konnte.

Eine Wiederbelebung zeigte sich besonders deutlich bei den Umsätzen mit Chemikalien, Kunststoffen und Spezialprodukten. Auch das Textilfasergeschäft verbesserte sich, doch blieben die Preise weiter gedrückt. Die Verkäufe von Fasern stiegen in Europa um 12% auf insgesamt 195 000 Tonnen an. Im grossen und ganzen lag für Du Pont das Hauptproblem nach wie vor darin, die Preise nicht in dem zur Deckung der gestiegenen Kosten erforderlichen Masse an-

heben zu können. Auch Wechselkursänderungen wirkten sich im Geschäftsjahr 1976 nachteilig aus. Nach dem Tiefstand im Jahre 1975 stiegen die Gewinne zwar kräftig an, blieben jedoch noch immer deutlich unter der vor der Ölkrise erreichten Höhe. Zwei Drittel des Umsatzes von Du Pont in Europa entfallen auf Erzeugnisse aus europäischer Produktion. Die Fasern waren am Gesamtumsatz mit 38% beteiligt, gefolgt von den Kunststoffen mit 30%, Spezialprodukten mit 25% und Chemikalien mit 7%.

Nach Ländern aufgeschlüsselt, war 1976 die Bundesrepublik Deutschland mit einem Anteil von 22% am konsolidierten Umsatz für Du Pont der wichtigste Markt in Europa, gefolgt von Grossbritannien mit 17%, Frankreich mit 13% und Italien mit 12%.

Der Anteil aller übrigen europäischen Länder am Gesamtumsatz betrug 27%, und die Verkäufe der europäischen Du Pont Tochtergesellschaft in Länder ausserhalb Europas beliefen sich auf 9%.

Das Gesamtvermögen erreichte Ende des vergangenen Jahres 1,170 Mrd. Dollar und erhöhte sich damit um 5% gegenüber dem Vorjahr.

Mit 12 785 Mitarbeitern blieb 1976 die Zahl der Du Pont Mitarbeiter in Europa gegenüber dem Vorjahr konstant.

# Forschung, Wissenschaft

## 3-Metallierte Enamine als Homoenolate – Eine neue Entwicklung in der Enaminchemie [1]\*

Hubertus Ahlbrecht\*\*

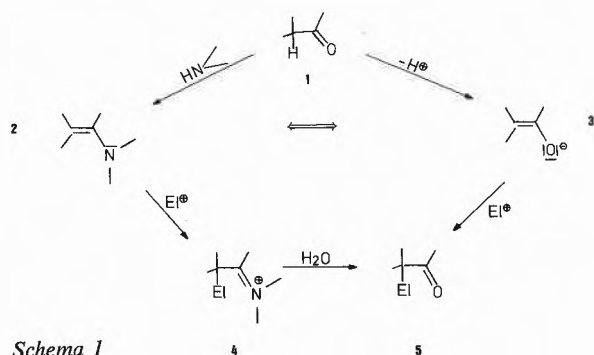
Institut für Organische Chemie der Universität Giessen, Giessen, BRD

### Abstract

The deprotonation of tertiary enamines at C-3 is described. The resulting highly nucleophilic 1-aminoallylic anions **8** react with a large number of electrophiles at C-3 to form homologated enamines **10** ( $\gamma$ -products). By this reaction enamines, normally considered as substitutes for enolates **3** can be used as synthetic equivalents of homoenolates **6**.

In some cases substituted allylic amines ( $\alpha$ -products) are found additionally. NMR- and UV-spectroscopic investigations indicate, that in solution the carbanionic intermediates are contact ion pairs. The regioselectivity of this species depends on internal and external effects. The results are best rationalized assuming that the metal is located close to C-3 and the  $\gamma$ -product is formed by direct ( $S_E2$ ), the  $\alpha$ -product by vinylogous electrophilic attack ( $S_E2'$ ) on the contact ion pair.

Enamine **2**, durch Kondensation von sekundären Aminen mit enolisierbaren Carbonylverbindungen **1** leicht zugänglich [2], verdanken ihren vielseitigen [3–5] Einsatz in der präparativen organischen Chemie der hohen Nucleophilie der Enamindoppelbindung. Elektrophiler Angriff an C-2 führt nämlich zu einem relativ stabilen Iminiumion **4**, das anschließend je nach eingesetztem Elektrophil oder Medium eine Reihe von Folgereaktionen eingehen kann. Im einfachsten Fall wird es durch Wasser zu der an C-2 elektrophil substituierten Carbonylverbindung **5** hydrolysiert. Das Enamin **2** hat also die Funktion des aus der enolisierbaren Carbonylverbindung auch direkt zugänglichen [6] Enolats **3** übernommen (s. Schema 1).

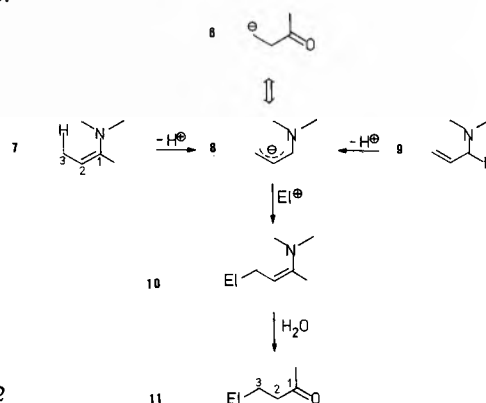


Schema 1

\* Eingegangen am 28. März 1977

\*\* Prof. Dr. H. Ahlbrecht, Institut für Organische Chemie, Justus Liebig Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Giessen

Verfügt ein Enamin an C-3 über ein Wasserstoffatom (**7**), sollte es im Prinzip mit starken Basen in das Aminoallylanion **8** überführbar sein, denn Allylanionen lassen sich durch Deprotonierung aus Alkenen erzeugen [7 bis 13], und eine Aminogruppe soll ein benachbartes Carbanionzentrum sogar geringfügig stabilisieren [14, 15]. Auch ist schon länger bekannt [16–21], dass sich Allylamine **9** basenkatalysiert in Enamine **7** umlagern lassen. Dabei sollten Anionen des Typs **8** durchlaufen werden [22], obwohl auch eine basenkatalysierte intramolekulare Wasserstoffverschiebung diskutiert wird [20, 23] analog dem für die verwandte Allyläther-Enolätherumlagerung vorgeschlagenen Mechanismus [24]. Wird das ambidente Anion **8** von einem Elektrophil in 3-Stellung angegriffen, liefert die Hydrolyse des entstehenden Enamins **10** die an C-3 elektrophil substituierte Carbonylverbindung **11**. Das Enamin hat damit als Reagenz eine neue Dimension gewonnen, denn es dient nun in seiner deprotonierten Form als Ersatz für ein Homoenolat **6**.



Schema 2

In **6** ist die «natürliche» Reaktivität der Carbonylverbindung in 3-Stellung, die im nucleophilen Vinylogangriff bei der Michaeladdition ihren Ausdruck findet, umgepolt [25, 26].

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Realisierung des in Schema 2 skizzierten Konzeptes sowie über einige in diesem Zusammenhang notwendigen Untersuchungen zur Struktur und Regioselektivität der involvierten Aminoallylanionen **8**.

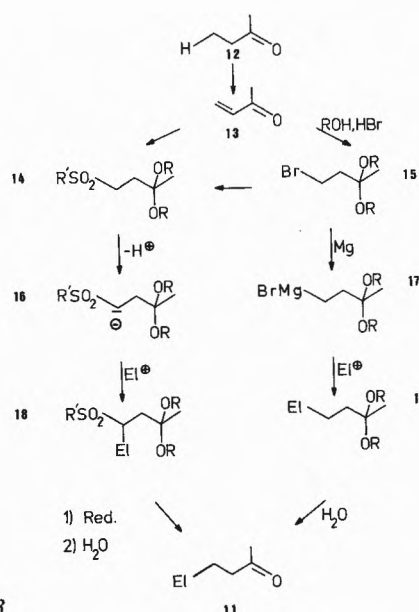
### Methoden zur Homoenolatbildung

Ist die erwähnte «neue Dimension» präparativ wertvoll? Dies wäre nur dann der Fall, wenn die Homoenolatbildung nicht ähnlich leicht zu erreichen ist wie die Enolatbildung. Im Gegensatz zum Enolat **3** ist das Homoenolat **6** nicht direkt durch Deprotonierung von Carbonylverbindungen zugänglich, einmal wegen der normalen Enolatbildung und zum anderen wegen der ihm inhärenten Instabilität – enthält es doch ein stark nucleophiles wie auch ein stark elektrophiles Zentrum [27].

Um eine Carbonylverbindung in ein Homoenolat zu überführen, muss daher die Carbonylgruppe maskiert und dadurch die 1- und 2-Stellung gegen einen Basenangriff desaktiviert werden. Dagegen sollte die 3-Stellung für eine Anionisierung möglichst aktiviert werden.

#### Der «Acetalweg»

Auf klassische Weise wurde dies erstmals von Büchi und Wüest [28] durch Acetalisierung der Carbonylgruppe und Einführung von Brom in die 3-Stellung erfolgreich durchgeführt. Das durch Addition von Bromwasserstoff an Acrolein in Gegenwart von Äthylenglycol erhältliche 3-Bromacetal vom Typ **15** lässt sich in die Grignardverbindung **17** überführen, das acetalisierte Homoenolat des Propionaldehyds. Elektrophiler Angriff und Hydrolyse liefert das erwünschte Produkt **11**.



Schema 3

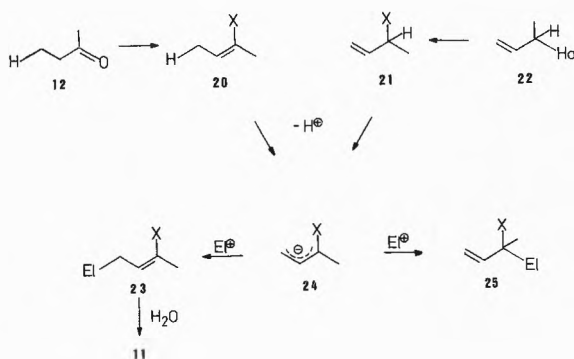
Der Nachteil dieses «Acetalweges» liegt vor allem darin, dass bisher vorwiegend die Homoenolate von Aldehyden als die Grignardverbindungen **17** erzeugt wurden und dass sie nur mit sehr reaktiven Elektrophilen wie Aldehyden, Ketonen [28,29,31] oder Säurechloriden [30] umgesetzt werden konnten. Die Reaktionsträgheit der Magnesiumorganyle vom Typ **17** und ihre relativ

grosse Instabilität [30–32] lassen weitere Reaktionen offenbar nicht zu. Diese Schwierigkeiten können zum grössten Teil durch eine Variante umgangen werden, die kürzlich von Julia [33] und Kondo [34] entwickelt wurde. Das 3-Bromacetal **15** [33] oder **13** direkt [34] werden dabei in das Sulfon **14** überführt, das wegen der acidifizierenden Wirkung der Sulfongruppe einem direkten Wasserstoff-Lithium-Austausch zu **16** (oder sogar einem Dianion [35]) zugänglich ist. Nach elektrophilem Angriff zu **18**, reduktiver Abspaltung der Sulfongruppe mit Natrium- oder Aluminiumamalgam und saurer Hydrolyse erhält man **11**. Obwohl die gesteigerte Reaktivität von **16** die Reaktion mit den gängigen Elektrophilen zulässt, und nun auch Ketone in ihre Homoenolate überführbar sind, befriedigt auch diese Variante nicht voll, da eine Reihe zusätzlicher Umwandlungen vorgeschaltet werden müssen, ehe die gewünschte Carbonylverbindung **11** erhalten wird.

Ein weiterer genereller Nachteil des «Acetalweges» besteht darin, dass man nicht eine Carbonylverbindung **12** direkt in ihr Homoenolat überführen kann, sondern sie erst in das ungesättigte Derivat **13** umwandeln muss. Obwohl dafür heute effiziente Verfahren zur Verfügung stehen [36], bedeutet dies eine weitere Verlängerung der erstrebten Reaktionsfolge **12** → **11**.

#### Der «Heteroallylanionweg»

Das in Schema 2 angegebene Konzept eines «Aminoallylanionweges» erscheint daher vor allem wegen seiner Kürze hoch attraktiv. Allerdings stellt es nur eine Möglichkeit eines allgemeinen «Heteroallylanionweges» dar, denn die Funktion des Stickstoffs können natürlich auch andere Heterosubstituenten X übernehmen (s. Schema 4). An X sind vier Forderungen zu stellen: 1. Er soll eine «gute» Schutzgruppe für die Carbonylfunktion sein, d.h. Bildung (**12** → **20**) als auch Spaltung (**23** → **11**) der Heterovinylverbindung sollten leicht und unter milden Bedingungen ablaufen. 2. Er soll die Deprotonierung von **20** oder der als Vorläufer ebenfalls möglichen Heteroallylverbindung **21** zu **24** möglichst erleichtern. 3. Er soll **24** hohe Nucleophilie und Stabilität verleihen, um die Umsetzung mit einer Vielzahl von Elektrophilen zu ermöglichen.



Schema 4

4. Er soll den elektrophilen Angriff auf **24** mit hoher Selektivität in die 3-Stellung zu **23** dirigieren ( $\gamma$ -Selektivität). Die letzte Forderung ist dabei vielleicht die wichtigste, denn die Unsicherheit bezüglich der Regiochemie ist offenbar der grösste Nachteil des «Heteroallylanionweges» im Vergleich zum «Acetalweg». Am einfachsten erscheint es, für X den Enolatsauerstoff zu wählen, also eine Carbonylverbindung über ihr Enolat (**20**, X = O<sup>⊖</sup>) direkt zweifach zu deprotonieren. Dies ist bisher in präparativ auswertbarer Weise noch nicht gelungen, obwohl die Erzeugung solcher Dianionen im Prinzip möglich zu sein scheint, wie die erfolgreiche Umlagerung eines Allylkohols (**21**, X = OH) in ein Keton und Abfangversuche zeigen [37]. Allerdings ist selbst diese Umlagerung nicht allgemein anwendbar, da mit dem zweiten Deprotonierungsschritt Additionen der Base an die Doppelbindung erfolgreich konkurrieren [38, 39].

Während hier die zweite Bedingung nicht erfüllt ist, scheitert die wegen der anionstabilisierenden [40] Wirkung des Schwefelatoms für die Deprotonierung günstige Thioäthergruppe (X = SR) an der vierten Forderung nach hoher  $\gamma$ -Selektivität.

Denn wie *Bielmann* schon 1968 [41] zeigen konnte, lassen sich Thioallylverbindungen **21** (X = SR) zwar glatt deprotonieren, bei der anschliessenden Alkylierung der Thioallylanionen **24** (X = SR), nahezu der einzigen Heteroallylanionen **24** übrigens, die bei Beginn unserer Untersuchungen 1972 bekannt waren, entsteht aber vorwiegend oder ausschliesslich das Produkt des 1-Angriffs vom Typ **25** [41]. Dies wurde durch eine Fülle späterer Untersuchungen bestätigt [42–47]. Aldehyde und Ketone reagieren allerdings in 3-Stellung [44, 48, 49]. Durch Komplexierung des Gegenions [48], Lösungsmittelwechsel [48, 50], Überführung in das Kupferorganyl [51] oder Substituenteneffekte [52] kann man die Selektivität zwar stark ändern. Dennoch lässt die dem Schwefel inhärente Bevorzugung des 1-Angriffs bei Alkylierungen die Thioäthergruppe als Substituent X in Schema 4 wenig attraktiv erscheinen. Dies gilt auch für modifizierte Thioäthergruppen wie die Dithiocarbamat- (S–CS–N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) [53, 54], die Sulfoxid- (X = SO-Aryl) [47, 55, 56], die Sulfonyl- (X = SO<sub>2</sub>-Aryl) [56–59], und die verwandte Selenoäthergruppe (X = SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [60], sowie für die Nitrosamino- (X = N(t-Butyl)NO) [61] oder auch Borgruppe (X = B(Siamyl)<sub>2</sub>) [62].

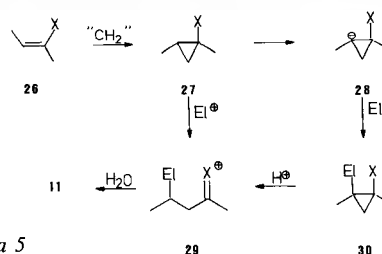
Erheblich günstiger bezüglich der Regioselektivität ist dagegen die Silyl (X = Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) [63], die Thioalkoholat- (X = S<sup>-</sup>) [50, 64], die Äther- (X = OAlk, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [50, 65, 66], die Silyläther- (X = OSi(Alk)<sub>3</sub>) [66], die Carbazolyl- (X = NC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>) [67, 68] sowie schliesslich die Phosphoramidogruppe (X = CH<sub>3</sub>NPO(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) [69].

Obwohl auch hier meist Gemische von 1- und 3-Produkt anfallen (Ausnahme [69]), werden im allgemeinen präparativ hinreichend hohe  $\gamma$ -Selektivitäten beobachtet.

Der Nachteil der letztgenannten Gruppen besteht bisher noch darin, dass für sie nur die Deprotonierung der Heteroallylverbindung **21** beschrieben wurde, für sie also noch nicht belegt ist, ob mit ihrer Hilfe die angestrebte Umwandlung **12** → **11** überhaupt durchzuführen ist. Dies mag daran liegen, dass in einigen Fällen die Kondensation mit der Carbonylverbindung zu **20** nicht möglich ist. Es sei aber auch darauf hingewiesen, dass aus Aldehyden hergestellte Heterovinylverbindungen **20** unter Umständen nicht an C-3 sondern an C-1 zu einem Heterovinylanion deprotoniert werden. Dies ist für Thioenoläther [70–73] – hier gelingt die Deprotonierung an C-3 glatt bei Vorhandensein einer zusätzlich stabilisierenden Carbonylgruppe an C-2 [74] – und Enoläther [75–77] – hier lässt sich C-3 deprotonieren, wenn sich dort [78] oder am Sauerstoff [50, 77] ein aktivierender Phenylsubstituent befindet – bekannt. Bei Enaminen ist dies erst in zwei speziellen Fällen (2-Acylderivate) beobachtet worden [79, 80].

#### Der «Heterocyclopropylweg»

Schliesslich sei als letzte [81] Möglichkeit der «Heterocyclopropylweg» erwähnt, bei dem elektrophiler Angriff auf die « $\pi$ -artigen» Cyclopropanbindungen von **27** (Schema 5) Ringöffnung hervorruft und somit über



Schema 5

**29** die Carbonylverbindung **11** liefert. Diese Reaktion ist bisher vor allem für Cyclopropanole durchgeführt worden [82]. Nachteil dieses Weges ist die relativ geringe Nucleophilie des Cyclopropanringes, die nur Reaktion mit «starken» Elektrophilen [82] (H<sup>+</sup>; D<sup>+</sup>; Hg<sup>II</sup>; Hal<sub>2</sub>; NBS) zulässt, sowie die unter Umständen mangelnde Regioselektivität [83] der Ringöffnung, die zu Produktgemischen Anlass gibt. Die erste Schwierigkeit lässt sich bei Verwendung des Cyclopropylanions **28**, das auch mit einem «milden» Elektrophil zu **30** reagieren kann, und anschliessender Spaltung mit Säure umgehen [84]. Wird **27** durch Methenylierung von **26** gewonnen [84–86], handelt es sich um eine Variante des «Heterovinylweges».

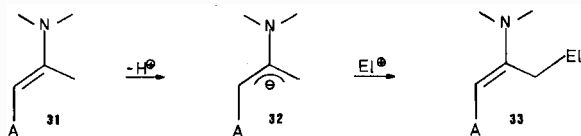
Trotz der Vielzahl der diskutierten Möglichkeiten bleibt somit gegenüber der in Schema 4 skizzierten Umwandlung **12** → **11** über Enamine als konkurrierende Möglichkeit die Verwendung von Enoläthern (wenn auch mit Einschränkung) übrig. Gegenüber dieser hat der «Enaminweg» den zusätzlichen Vorteil, dass Stickstoff im Vergleich zu Sauerstoff kaum Tendenz zur Wittig-Umlagerung hat [87]. Dadurch steigt die ther-

mische Stabilität der intermediär zu erzeugenden Heteroallylanionen **24** (Bedingung 3). Während wir bisher in keinem Fall die Produkte einer Wittig-Umlagerung bei Anionen des Typs **8** beobachten konnten (Wittig-Umlagerung bei Aminomethylithiumderivaten s. [88]), ist diese für deprotonierte Allyläther [37, 78, 89–92] und Silylallyläther [66, 93] wohlbekannt.

Die zu Beginn dieses Kapitels gestellte Frage nach dem Wert des «Enaminweges» ist somit eindeutig zu bejahen.

### Deprotonierung von Enaminen

Deprotonierungen von Enaminen waren zu Beginn unserer Untersuchungen unbekannt. Kürzlich sind sie für aktivierte Enamine vom Typ **31** in 2'-Stellung zu **32** beschrieben worden [94–98]. Die Umsetzung der entstehenden 2-Aminoallylanionen **32** mit Elektrophilen liefert mit hoher Regioselektivität die Produkte **33**.



A: ROCO (94), RCO(94–97), CN(95),  $C_6H_5$  (98)

Abb. 1

### Deprotonierung von phenylgruppenaktivierten Enaminen

Da zu erwarten war, dass bei der Reaktionsfolge in Schema 2 die Deprotonierung von **7** zu **8** schwierig sein würde, wählten wir als Aminkomponente für **7** Methylanilin. In Methylanilinenaminen ist die Donorwirkung des Stickstoffs und damit sein destabilisierender Effekt auf **8** stark vermindert [99–101]. Im Einklang damit verläuft auch die Umlagerung **9** → **7** in Methylanilinderivaten am schnellsten [18, 21, 23].

Als erstes untersuchten wir das bequem zugängliche [102] Enamin des Propiophenons **34**, da die Phenylgruppe die Deprotonierung zusätzlich erleichtern sollte. Zweistündige Einwirkung von *n*-Butyllithium in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) oder besser Tetramethyläthylendiamin (TMEDA) bei 0°C liefert die tiefrote Lösung von **35** (102). Ohne HMPT oder TMEDA benötigt die quantitative Deprotonie-

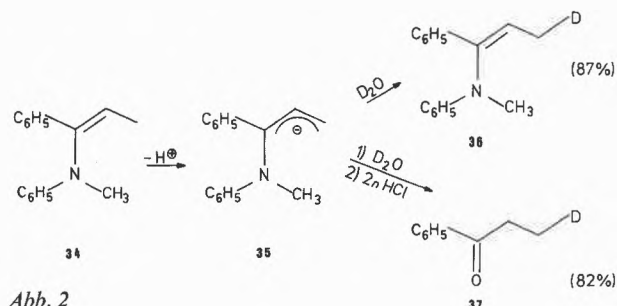


Abb. 2

rung 18 h. **35** ist etwa so sauer wie Diphenylmethan, wie Umprotonierungsversuche zeigen und deutlich saurer als  $\beta$ -Methylstyrol [103]. **35** ist in Abwesenheit von HMPT in THF recht stabil. Nach 5 h bei Raumtemperatur war noch 80% des Anions vorhanden. Zusatz von  $D_2O$  liefert ausschliesslich das 3-Monodeuteroenamin **36**.

Ein Angriff in 1-Stellung wurde weder bei der Deuterierung noch bei allen im folgenden aufgeführten Umsetzungen von **35** beobachtet. Hydrolysiert man, ohne **36** zu isolieren, erhält man 3-Monodeutero propiophenon **37**.

Nachdem damit die Methylanilinogruppe alle eingangs erhobenen Forderungen erfüllt, galt es noch, die Reaktivität zu testen. Dazu haben wir [103] **35** mit einer Reihe von Alkylierungsmitteln abnehmender Alkylierungsfähigkeit umgesetzt. Die Reaktion lässt sich leicht verfolgen, da das rote **35** als Indikator wirkt, nach Beendigung der Alkylierung sind die Lösungen schwach gelb.

Tabelle 1: Reaktivität von **35** bei Alkylierungen

Alkylierungsmittel	Entfärbung bei 0°C	isolierte Ausbeute an Alkylierungsprodukt
$CH_3J$	sofort	85%
$C_2H_5J$	sofort	91%
$CH_2=CH-CH_2Br$	sofort	95%
$C_6H_5CH_2Br$	nach ~ 5 min	91%
$n-C_4H_9Br$	nach ~ 15 min	90%
$iso-C_3H_7Br$	nach ~ 3 h	77%
$C_6H_{11}Br$	nach ~ 3 h	69%
$n-C_4H_9Cl$	nach 25 h	78%
$iso-C_3H_7Cl$	nach 50 h	keine Entfärbung
	dann NaJ zugefügt	94%
$tert-C_4H_9J$	nach 50 h	keine Entfärbung
	bei Raumtemperatur,	keine Entfärbung
	keine Entfärbung	26%
$tert-C_4H_9Cl$	keine Reaktion	–
$n-C_4H_9OTos$	nach ~ 1 h	78%

Wie Tabelle 1 zeigt, reagieren Methyljodid und primäre Jodide sofort, primäre Bromide in wenigen Minuten. Sekundäre Bromide und primäre Chloride reagieren wesentlich langsamer. Sekundäre Chloride lassen sich nicht umsetzen, ausser in Gegenwart katalytischer Mengen Natriumjodid. Tertiäre Chloride schliesslich reagieren nicht, bei tertiären Jodiden verläuft die Alkylierung schlecht. Bemerkenswert ist die auch präparativ wichtige Alkylierung mit Tosylaten. Obwohl Tosylate mit Carbanionen oft schwer zur Reaktion zu bringen sind und zu Komplikationen neigen [104, 105], erfolgt hier glatte Substitution. Die dadurch angedeutete hohe Nucleophilie kommt auch in den folgenden Reaktionen mit anderen Elektrophilen zum Ausdruck [102, 103, 106].

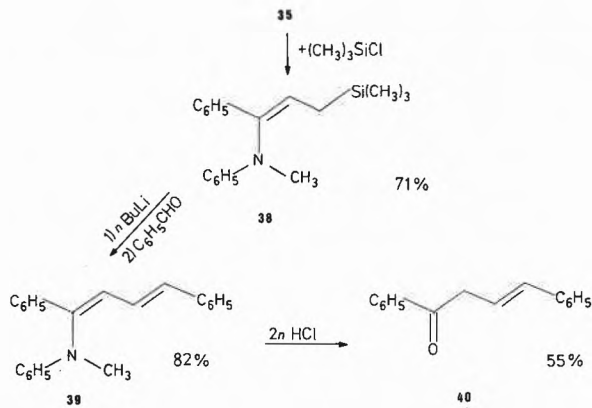


Abb. 3

Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid ergibt **38**, anschliessende Petersonolefinierung [107] mit Benzaldehyd das Butadienylamin **39**, dessen saure Hydrolyse das nicht konjugierte Enon **40** liefert.

Reaktion mit iso-Butenoxid ergibt nach Hydrolyse den thermisch instabilen Alkohol **41** (isolierbar als Silyläther **42**), der bei der Destillation unter Abspaltung von Methylanilin das Dihydrofuran **43** bildet.

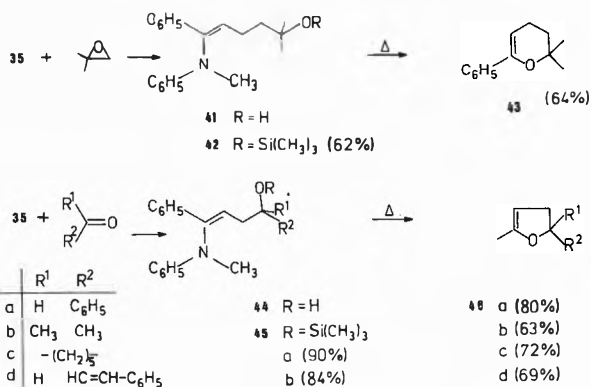


Abb. 4

Sowohl nicht enolisierbare als auch enolisierbare Carbonylverbindungen reagieren glatt unter Hydroxyalkylierung (letztere allerdings nur in Gegenwart von Lithiumbromid, andernfalls beobachtet man Reprotonierung von **35** [108]). Die entstehenden Alkohole **44 a** bis **d** sind ebenfalls thermisch instabil und cyclisieren zu den Dihydrofuranen **46 a–d**, lassen sich aber als Silyläther **45** isolieren.

Während im Falle des Zimtaldehydes nur 1,2-Addition beobachtet wird (**46 d**), reagieren die ungesättigten Carbonylverbindungen **47 a–e** zu den Michaeladdukten **48** bzw. **49**. Dies ist ein für Lithiumsalze [109] und besonders Allyllithiumsalze [110] bemerkenswertes Verhalten.

Die leichte Abspaltbarkeit der Methylanilingrouppe ermöglicht weitere Heterocyclensynthesen. So erhält man mit Nitrilen über die thermisch instabilen 1,4-Diaminobutadiene **50** Pyrrole **51**.

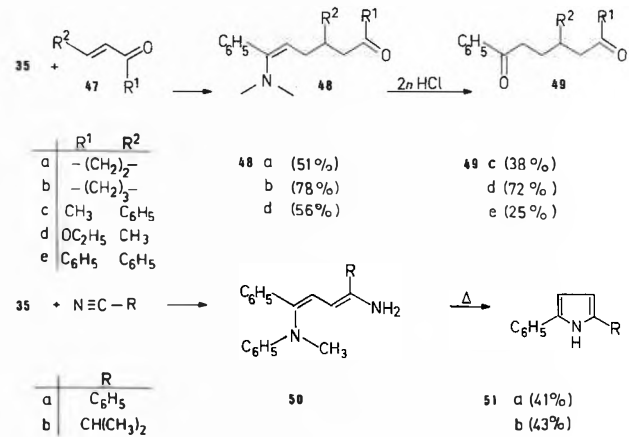


Abb. 5

Allerdings erfolgt der Ringschluss unter thermischer Methylanilinabspaltung nicht immer. Z.B. sind die Addukte mit Iminen **52** relativ stabil, können aber Anilin unter Bildung von 1-Aminobutadienen (**39**) eliminieren.

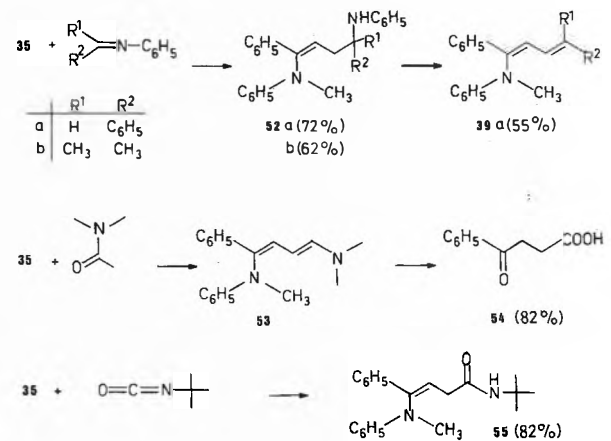


Abb. 6

Während Acylierungen nur mit nichtenolisierbaren Estern und Amiden erfolgreich waren, ist die Carboxylierung mit Dimethylformamid über **53** und anschliessender oxidierender ( $\text{O}_2$ ) Hydrolyse oder mit festem Kohlendioxid direkt und anschliessender Verseifung zu **54** möglich. Auch Isocyanate können zur Einführung der Säureamidfunktion (**55**) dienen. Schliesslich sei noch die oxidative Dimerisierung mit Jod oder Dibromäthan erwähnt, die nach Hydrolyse des Bisenamins **56** zu dem 1,6-Diketon **57** führt.

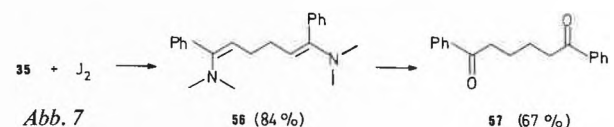
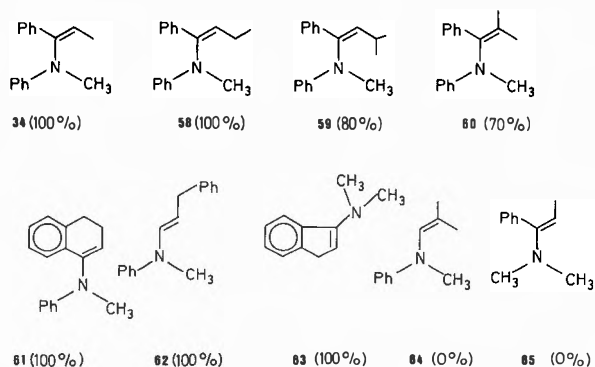


Abb. 7

Jede der beschriebenen Reaktionen stellt eine neue potente – die Umsetzungen sind meist quantitativ, alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf destillierte oder umkristallisierte Verbindungen – Synthese für die



Schema 6

betreffende Stoffklasse dar. Der synthetische Wert der deprotonierten Enamine dürfte damit klar auf der Hand liegen.

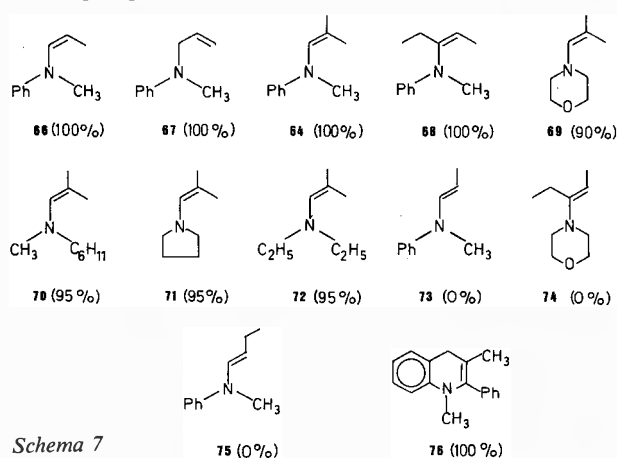
Es war nun entscheidend, die bisher nur für Propiophenon demonstrierte Reaktivität auf andere Aldehyde und Ketone zu übertragen, also die Grenzen der Deprotonierbarkeit von Enaminen zu bestimmen. In Schema 6 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Zunehmende Alkylierung der 3-Stellung in **34** erschwert die Anionisierung. Dennoch gelingt sowohl die quantitative Abspaltung eines sekundären (**58**) als auch die partielle eines tertiären (**59**) Wasserstoffs. Einführung einer Methylgruppe in 2-Stellung (**60**) erschwert die Deprotonierung ebenfalls.

Alle bisher deprotonierten Enamine enthielten eine zum Stickstoff cis-ständige Alkylgruppe [111]. Dass dies nicht essentiell ist, zeigt die glatte und quantitative Reaktion von **61** [106], **62** [112] und **63** [98, 113], obwohl bei **63** die Bildung des stabilen Indenylanions ( $pK_s$  von Inden: 21 [114]) einen Vergleich mit unseren Systemen nicht zulässt. Bei **61** und **62** ist allerdings das entstehende Aminoallylanion durch Konjugation mit einer Phenylgruppe stabilisiert. Nimmt man ihm diese Möglichkeit, so erfolgt kein Umsatz mehr (**64**). Dass auch die Phenylgruppe am Stickstoff entscheidend ist, belegt die Resistenz von **65**. Unter diesen Bedingungen ist also sowohl die Anwesenheit einer Phenylgruppe am Stickstoff als auch am Allylsystem für die Deprotonierung essentiell. Die Konfiguration an der Doppelbindung spielt dagegen keine entscheidende Rolle.

#### Deprotonierung nicht aktivierter Enamine

Diese vom präparativen Standpunkt aus gravierende Einschränkung auf letztlich Phenone als Carbonylverbindungen überwindet ein Metallierungsmittel, das ursprünglich von Lochmann empfohlen [115] und später besonders von Schlosser [7, 12] unter anderem auch zur Deprotonierung von Alkenen, verwendet wurde. Bei diesem Reagenz wird die Aktivität des Lithiumorganyls durch Metallaustausch [115, 116] mit zugesetztem Kalium-tert-butanolat auf die des weit reaktiveren Kaliumorganyls hochgestuft, wobei Aggregationseffekte ebenfalls eine aktivierende Rolle zu spielen scheinen [115]. Mit dem System Kalium-tert-

butanolat/tert-Butyllithium in Petroläther oder Hexan gelang es glatt, die in Schema 7 zusammengestellten Enamine **66–72** zu deprotonieren. So lässt sich das Z-Enamin **66** ebenso umsetzen wie das tautomere Allylamin **67** [117]. Ein Phenylkern am Allylsystem ist also nicht mehr nötig. Einführung einer Methylgruppe in 2-Stellung (**64**) oder einer Äthylgruppe in 1-Stellung (**68**) ist kein limitierender Faktor. Damit wird es möglich, auch Enamine rein aliphatischer Ketone quantitativ umzusetzen. Sogar der Phenylkern am Stickstoff ist entbehrlich, wie die Beispiele **69–72** zeigen. Dagegen gelingt es bisher nicht, trans-ständige Methyl- oder Methylengruppen zu deprotonieren. Während die cis-Enamine **66** und **68** glatt reagieren, sind die entsprechenden trans-Enamine **73–75** inert oder zeigen unerwünschte Nebenreaktionen [118]. Welchen entscheidenden Faktor die Konfiguration an der Doppelbindung darstellt, zeigt das Verhalten von **76**. Obwohl die Deprotonierung der Methylengruppe [119, 120] ein formal antiaromatisches 12- $\pi$ -System ergibt [121], beobachtet man ausschliesslich Angriff an dieser Stelle [103].



Schema 7

Heterosubstituierte Allylanionen bevorzugen stark die cis-Stellung des Heteroatoms. Dies geht daraus hervor, dass sich diese Konfiguration – wie man auf Grund der Struktur der Reaktionsprodukte [50, 64–69, 122, 123] oder durch direkte spektroskopische Beobachtung der Anionen [78, 106, 118, 123] weiss – bei der Deprotonierung von Heteroallylverbindungen spontan bildet und keine Tendenz zur Umlagerung in die trans-Form hat [124]. Erzeugt man das trans-Anion, z. B. aus **62**, so lagert es sich quantitativ in die cis-Form um [118]. Dennoch scheint es sich bei der starken Bevorzugung der Deprotonierung cis-ständiger Alkylgruppen nicht nur um einen thermodynamischen, sondern mehr um einen kinetischen Effekt zu handeln, wobei etwa im Sinne des «side step»-Mechanismus von Schlosser [12] im Stadium der Protonenübertragung das Gegenion der metallorganischen Base vom Stickstoff koordinativ übernommen und dadurch die Deprotonierung stark erleichtert wird (« $\gamma$ -Effekt») [125]. Dies ist natürlich nur bei cis-Anordnung von Heteroatom und Alkyl-

gruppe möglich. Hier tritt auch ein zusätzlicher Vorteil der Methylanilino-Gruppe als Amin-Komponente für Ketonenamine klar zutage. Diese Enamine bilden nämlich üblicherweise bevorzugt das sterisch günstigere Doppelbindungssystem aus mit der erwünschten *cis*-Stellung von Enaminstickstoff und  $\beta$ -Substituent. Enamine mit aliphatischer Amin-Komponente bevorzugen dagegen das sterisch günstigere Enaminsystem mit der für die Deprotonierung ungünstigen *trans*-Stellung von Enaminstickstoff und  $\beta$ -Substituent [100]. Welchen dramatischen Effekt dies bewirkt, lehrt der Vergleich von **68** und **74**, die beide aus Diäthylketon als thermodynamisch stabile Isomere zugänglich sind.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bisher alle Enamine mit *cis*-ständiger Methylgruppe deprotonierbar sind. Enthält das Enamin in 1- oder 3-Stellung aktivierende Phenylsubstituenten, ist dies auch für Methyl- und sogar Methingruppen möglich. Die Konfiguration spielt dann keine entscheidende Rolle mehr. *Cis*-ständige Gruppen werden allerdings immer bevorzugt angegriffen.

Die beschriebene Methode der Erzeugung von Homoenolaten über den «Heteroallylanionweg» durch Deprotonierung von Enaminen ist somit, wenn auch bisher noch nicht universell, schon recht breit anwendbar.

#### Untersuchungen zur Regioselektivität

Während alle bisher untersuchten deprotonierten Ketonenamine hoch regioselektiv in 3-Stellung reagieren, findet man bei deprotonierten Aldehydenaminen notorisch Gemische von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Produkt [117, 118]. Obwohl dabei das erwünschte  $\gamma$ -Produkt in der Regel überwiegt und eine trennende Aufarbeitung leicht möglich ist – bei der sauren Hydrolyse entsteht aus dem Enamin ( $\gamma$ -Produkt) der gewöhnlich wasserunlösliche Aldehyd, aus dem Allylamin ( $\alpha$ -Produkt) ein wasserlösliches Ammoniumsalz – war dies unbefriedigend. Wir haben daher versucht, Bedingungen aufzufinden, die den  $\gamma$ -Angriff stärker begünstigen.

Die Frage der Regioselektivität des elektrophilen Angriffs auf unsymmetrische Allylanionen bzw. Allylmetalle ist immer wieder diskutiert worden. Eine sehr gute Zusammenfassung findet sich in [146].

Bei den Magnesiumsalzen wird die gefundene Regioselektivität bevorzugt über das Verhältnis von Direkt- zu Vinylogangriff an dem mehr oder weniger kovalent aufgefassten Magnesiumorganyl interpretiert, wobei letzterer gewöhnlich überwiegt [126]. Dagegen wird bei den stärker ionischen Alkalimetallsalzen bevorzugt die Selektivität des Anions diskutiert, und das «Principle of least Motion» [127], das HSAB-Prinzip [128, 129] oder die relativen Ladungsdichten [130] zur Erklärung herangezogen. Obwohl im Einzelfall einleuchtende Interpretationen möglich sind, vermag eine Behandlung des Problems, die nur das Anion berücksichtigt, allenfalls grobe Trends aufzuzeigen [134]. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass im Einzelfall

meist wohl nicht das diskutierte «nackte Allylanion» sondern ein Ionenpaar oder sogar ein aggregiertes Ionenpaar reagiert, dessen Struktur im allgemeinen unbekannt ist. Diesen Aspekt stärker betonend, wird zuweilen ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Metallotropen mit Direkt- und Vinylogangriff des Elektrophils [50, 146] oder bei der Reaktion mit Carbonylverbindungen der Vinylogangriff an einem Kontaktionenpaar diskutiert [131]. (Oft ist auf eine Interpretation auch überhaupt verzichtet worden [65, 66, 132, 133]). Der Makel beinahe aller geschilderter Ansätze liegt in der mangelnden Kenntnis der Struktur der reagierenden anionischen Spezies. Welchen entscheidenden Einfluss letzterer auf die Regioselektivität hat, wurde von Biellmann [48] überzeugend demonstriert. Aus allen Untersuchungen ergibt sich jedoch, dass man die Regioselektivität an einem vorgegebenen System durch folgende Faktoren beeinflussen kann: Ladungsdichteänderung im Anion und Wechsel des Gegenions, Strukturänderung des Elektrophils sowie Änderung des Lösungsmittels.

Um in unserem Fall die für einen  $\gamma$ -Angriff günstigsten Bedingungen aufzufinden, haben wir in einigen Testreihen den Einfluss dieser Faktoren untersucht. Als Modellsystem haben wir die deprotonierten Enamine **64**, **69–72** des iso-Butyraldehyds gewählt.

Betrachten wir zuerst den Einfluss der Änderung der Ladungsdichte. Um ihn zu erfassen, haben wir die Donorfähigkeit der Amin-Komponente gesteigert. Man erwartet eine Steigerung der Ladungsdichte in der 3-Stellung und somit mehr  $\gamma$ -Produkt. Das Resultat: der Anteil an  $\gamma$ -Produkt sinkt bei der Alkylierung mit Methyljodid in Hexan von 83% auf 45%, wenn man von dem schwächsten Donor Methylanilino (**64**) zum stärksten Donor Pyrrolidino (**71**) übergeht. Die Abstufung bei den übrigen Aminen (*c*-Hexylmethylamino **70** = 70%; Morpholino **69** = 65%; Diäthylamino **72** = 53%) entspricht dabei der aus der Enaminchemie her bekannten Abstufung [135].

Offenbar tendiert also das Anion eines relativ elektronenarmen Enamins zu  $\gamma$ -Angriff. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass Konjugation mit einem Phenylsubstituenten in 1- oder 3-Stellung verglichen mit der unsubstituierten Verbindung (**66** = 68%) letzteren stark begünstigt (**34** = **62** = 100%), obwohl bei **62** sterische Erwägungen dies nicht erwarten lassen. Allerdings spielen sterische Faktoren auch eine Rolle, denn Einführung einer Äthylgruppe in 1-Stellung führt dazu, dass ebenfalls nur  $\gamma$ -Produkt gebildet wird (**68** = 100%). Als nächstes haben wir den Einfluss des Elektrophils studiert. Bei der Alkylierung des durch Deprotonierung von **64** entstandenen Anions in Hexan beobachtet man eine deutliche Abhängigkeit der Regioselektivität von der Art des Alkylierungsmittels. Der  $\gamma$ -Anteil steigt mit zunehmender «Härte» [136] der Abgangsgruppe von 83% (Methyljodid) über 88% (Methylbromid) auf 92% (Dimethylsulfat) an. Mit Trimethylsilylchlorid oder Epoxiden schliesslich findet man nur noch  $\gamma$ -Pro-

dukt. Analoge Ergebnisse sind für Phenylallyllithium bekannt [137]. Demgegenüber tendieren Carbonylverbindungen stärker zum  $\alpha$ -Angriff, z.B. erhält man mit 4-Methoxybenzaldehyd nur 52%  $\gamma$ -Produkt. Verzweigung des einzuführenden Alkylrestes führt dagegen zu einer Verringerung des  $\gamma$ -Anteils von 89% (n-Octylbromid) über 80% (Cyclohexylbromid) auf 69% (t-Butyljodid). Ähnliche Abhängigkeiten sind vereinzelt für andere Allyllithiumverbindungen beschrieben [56, 66, 132].

Die bisher aufgezeigten Tendenzen zusammenfassend, lässt sich feststellen, dass hohe  $\gamma$ -Selektivität bei der Alkylierung dann zu erwarten ist, wenn man ein möglichst hartes, sterisch wenig anspruchsvolles Alkylierungsmittel mit einem möglichst elektronenarmen Enaminanion umsetzt, dessen  $\alpha$ -Position noch möglichst stark sterisch gehindert ist. Die auftretenden Effekte sind allerdings relativ gering und unter präparativem Aspekt wenig hilfreich, da die bisher untersuchten Faktoren der Struktur von Elektrophil und Enaminanion «interne» Variable waren, die bei einem vorgegebenen synthetischen Problem oft festliegen.

Wesentlicher war es daher, externe Faktoren zu studieren, weil diese viel leichter zu variieren sind. Besonders einfach ist dies bei der Temperatur. Enttäuschenderweise spielt auch sie eine nur relativ geringe Rolle, wobei die Selektivität bei Temperaturerhöhung zunimmt. So steigt der  $\gamma$ -Anteil von 79% auf 85%, wenn man Methyljodid statt bei  $-78^\circ\text{C}$  bei  $+40^\circ\text{C}$  auf das Anion von **64** einwirken lässt.

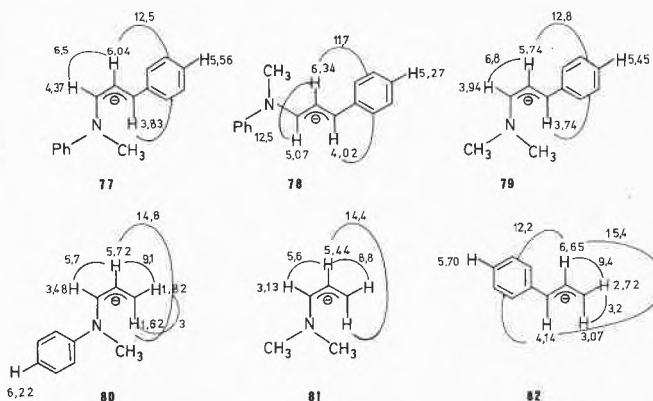
Die präparativ entscheidende Variable war schliesslich die Lösungsmittelabhängigkeit. Zunehmende Fähigkeit zur Komplexbildung des Kations steigert am nachhaltigsten den  $\gamma$ -Angriff. So steigt der Anteil an  $\gamma$ -Produkt bei der Methylierung des Anions von **64** bei  $-70^\circ\text{C}$  mit Methyljodid von 79% in Hexan über 83% in Triäthylamin und 93% in Diäthyläther auf 96% in Tetrahydrofuran an.

Noch deutlicher ist der Effekt bei der Umsetzung mit 4-Methoxybenzaldehyd. Während man hier in Hexan nur 52%  $\gamma$ -Produkt findet, lässt sich bei der Umsetzung in Tetrahydrofuran  $\alpha$ -Produkt nicht mehr nachweisen. Dies gilt auch für andere untersuchte Carbonylverbindungen. Damit sind die präparativen Voraussetzungen erfüllt, die auch im Hinblick auf das Problem der Regioselektivität Methylanilinamine mit den angegebenen Einschränkungen zu vielseitig anwendbaren Reagentien bei der Erzeugung von Homoenolaten über den «Heteroallylanionweg» werden lassen.

#### Untersuchungen zur Struktur der deprotonierten Enamine

Um den Versuch zu unternehmen, die geschilderten Abhängigkeiten der Regioselektivität zu verstehen, ist es unerlässlich, Vorstellungen über die Struktur der reagierenden anionischen Spezies zu entwickeln. Hier

stehen drei Fragen im Vordergrund: welche Konfiguration und welche Bindungsverhältnisse hat das Allylsystem, wie ist die Konformation an der C–N-Doppelbindung und welcher Art ist die Metall-Organyl-Wechselwirkung?



Schema 8

Zur Klärung des ersten Fragenkomplexes haben wir [106, 117] die deprotonierten Enamine **77–81**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch in Tetrahydrofuran untersucht (s. Schema 8). Die auf Grund der Struktur der Reaktionsprodukte vermutete Sichelkonfiguration mit endständigem Stickstoff wird durch die Kopplungen der terminalen mit dem zentralen Wasserstoff bewiesen. Unsere Ergebnisse decken sich völlig mit den von Julia an deprotonierten Allylcarbazolen erhaltenen [123]. Erzeugt man die W-Konfiguration, etwa **78**, durch Deprotonierung des trans-Enamins, so lagert sie sich langsam ( $\Delta G^\ddagger > 109 \text{ kJ/mol}$ ) quantitativ in die wegen des «cis-Effektes» stabilere [138] Sichelkonfiguration **77** um.

Für die Frage der Bindungsverhältnisse wichtig ist die auftretende Hochfeldverschiebung des Signals für den *p*-Wasserstoff des allyl-ständigen Phenylrestes in einem Bereich von 5.3–5.5 ppm, ist sie doch typisch für delokalisierte phenylsubstituierte Allylanionen wie etwa **82** [139] und zeigt eine beträchtliche Delokalisierung negativer Ladung vom Allylteil in den Phenylsubstituenten an. Bestätigt wird dies dadurch, dass Entfernung des Phenylrestes eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale für die Allylwasserstoffe bewirkt (Vergleich **77–80** und **79–81**), und damit eine Erhöhung der Ladungsdichte im Allylteil andeutet.

In **80** und **81** sind die beiden endständigen Wasserstoffe nicht äquivalent. Eine Koaleszenz ist bis  $0^\circ\text{C}$  nicht festzustellen (s. auch Lit. [123]). Die Geminalkopplung von 3 Hz in **80** ist typisch für ein olefinisches C-Atom.

Alle geschilderten Befunde stehen mit der Annahme eines delokalisierten Allylanionenteils mit in erster Näherung  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen in Einklang, eine Struktur, die ja auch für **82** und die «Stammverbindung» Allyllithium [140] angenommen wird.



Abb. 8

Wie stehen nun die Substituenten am Stickstoff zu der durch den Allylteil festgelegten Ebene? Als Grenzfälle lassen sich eine koplanare (**83**) oder eine orthogonale (**84**) Konformation diskutieren. Im ersten Fall läge ein durch Mesomerie destabilisiertes [138] Azabutadienyldianion-, im zweiten ein induktiv stabilisiertes Aminoallylanionssystem vor, das die destabilisierende Elektronenabstossung zwischen einsamen Elektronenpaar am Stickstoff und Allylanionteil vermeidet (s. hierzu auch Lit. [21]). Dass dennoch offenbar die erste Möglichkeit realisiert ist, zeigt die bemerkenswerte Hochfeldverschiebung des Signals des p-ständigen Wasserstoffs des N-Phenylsubstituenten in **80** von 6.2 ppm. Sie signalisiert eine nicht unbeträchtliche Delokalisierung negativer Ladung aus dem Allylteil über den Stickstoff in den Phenylkern. Im Einklang damit ruft sein Ersatz durch Methyl eine deutliche Hochfeldverschiebung für die Signale der allylischen Wasserstoffe hervor (Vergleich **77-79** und **80-81**).

Auch lässt sich die Rotation des Phenylrestes in **80** «einfrieren» [141]. Koaleszenz der *o*-Protonensignale beobachtet man bei  $\sim -70^\circ\text{C}$ , bei  $\sim -80^\circ\text{C}$  sind die Signale deutlich getrennt. Obwohl die Annahme eines durchkonjugierten Azabutadienyldianionensystems noch weiterer experimenteller Bestätigung harret – wir erhoffen uns von derzeit begonnenen  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzuntersuchungen noch sicherere Informationen über die Ladungsverteilung –, steht sie doch mit den bisherigen Befunden zumindest für **80** am besten in Einklang und ist damit auch für die übrigen deprotonierten Enamine nicht unwahrscheinlich.

In welcher Beziehung steht das Metall zu diesem Anionensystem?

Der Befund, dass die chemischen Verschiebungen von **77-81** deutlich temperaturabhängig sind (die angegebenen Werte beziehen sich auf eine Messtemperatur von  $\sim -35^\circ\text{C}$ ), deutet darauf hin, dass in Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen verschiedenen Spezies vorliegt.

Um über deren Struktur mehr zu erfahren, haben wir eine UV-Studie an **77** durchgeführt [142].

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für das Lithiumsalz findet man in Äther ein Absorptionsmaximum bei 410 nm mit einer schwach ausgeprägten Schulter bei etwa 450 nm. In Tetrahydrofuran tritt dagegen ein Maximum bei 456 nm auf, während man bei 410 nm nur eine Schulter beobachtet. Setzt man dieser Probe steigende Mengen Hexan zu, so gewinnt die kurzwellige Bande auf Kosten der langwelligen an Intensität. In einer Lösung aus etwa drei Teilen Hexan und einem Teil Tetrahydrofuran beobachtet man ein



Tabelle 2: UV-Untersuchungen an

Me <sup>+</sup>	Lösungsmittel	UV-Absorption [nm]
Li	Diäthyläther	410 (~450)
Li	THF	456 (~410)
Li	THF/Hexan (25/75)	410 und 456
Na	THF	415
K	THF	420
Li	THF/Kryptofix 211	440
Li	Dimethoxyäthan	440
K	THF/Kryptofix 222	440
K	THF/HMPT	440

deutliches Doppelmaximum. Das relative Intensitätsverhältnis lässt sich reversibel durch Abkühlung zu Gunsten der langwelligen Bande verschieben. Untersucht man nicht das Lithiumsalz sondern das Natrium- bzw. Kaliumsalz, findet man in Tetrahydrofuran Maxima bei 415 bzw. 420 nm. Setzt man einer Lösung des Lithiumsalzes in Tetrahydrofuran Kryptofix 211 zu, so erhält man ein neues Spektrum mit nur einem Maximum bei 440 nm. Dasselbe Spektrum beobachtet man, wenn man das Lithiumsalz in Dimethoxyäthan löst, oder wenn man dem Kaliumsalz in Tetrahydrofuran Kryptofix 222 oder Hexamethylphosphorsäuretriamid anbietet. Damit sind für **78** in Lösung drei verschiedene Ionenpaare nachgewiesen, ein bisher noch recht selten beobachtetes Phänomen [143].

Die Annahme, dass ein Kontaktionenpaar, symbolisiert etwa durch **85**, die kurzwellige Absorption hervorruft, wird allen experimentellen Befunden gerecht. Bekanntlich [143,144] treten nur in stark kationensolvatisierenden Lösungsmitteln überhaupt solvensgetrennte Ionenpaare auf. In Einklang damit steht die Lösungsmitte labhängigkeit der Intensität der kurzwelligen Bande. Bekanntlich [143,144] nimmt die Tendenz zur Kontaktpaarbildung mit steigender Temperatur zu. In Einklang damit steht die Temperaturabhängigkeit der Intensität der kurzwelligen Bande. Bekanntlich [143,144] steigt die Tendenz zur Kontaktpaarbildung in der Reihe Lithium-Natrium-Kalium. In Einklang damit steht die Gegenionabhängigkeit der Intensität der kurzwelligen Bande. Und schliesslich ist ihre Lage in für Kontaktpaare typischer Weise [144,145] abhängig von der Art des Gegenions.

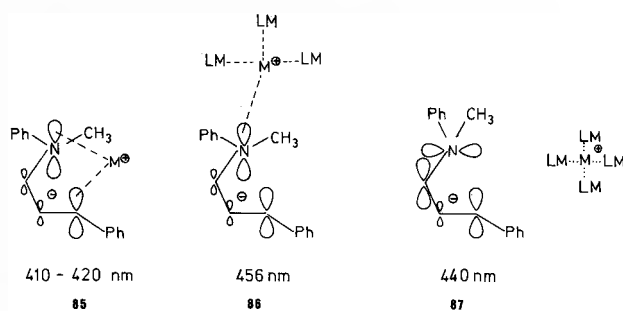


Abb. 9

Die Bande bei 440 nm ist dagegen einem solvensgetrennten Ionenpaar **87** zuzuschreiben, weil sie nur in stark komplexierenden Medien beobachtet wird und weil ihre Lage vom Gegenion unabhängig ist [143 bis 145].

Die «456 nm-Spezies» sollte in ihrer Struktur zwischen beiden stehen, also gleichsam das Schicksal des Kontaktpaares bei zunehmender Solvationsfähigkeit des Mediums widerspiegeln. Es ist daher vernünftig anzunehmen, dass es sich um ein extern solvatisiertes Kontaktpaar handelt, bei dem der delokalisierte Allylteil den Kontakt mit dem Gegenion stark gelockert oder verloren hat, der Kontakt zum Stickstoff aber noch aufrecht erhalten ist (symbolisiert etwa durch **86**). Diesen verliert es erst in Gegenwart noch stärker komplexierender Partner unter Bildung des solvensgetrennten Ionenpaares. Für die externe Solvataion spricht die Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der Intensität der Absorptionsbande, für den Verlust des Kontaktes zwischen Chromophor und Gegenion die starke bathochrome Verschiebung.

Ähnliche Verhältnisse scheinen bei den Phenoxy-diphenyl-methyl-alkaliverbindungen vorzuliegen, die in Tetrahydrofuran kationunabhängig bei 450 nm absorbieren, in Gegenwart von Dimethoxyäthan aber eine bathochrome Verschiebung nach 460 nm zeigen [146]. Während hier der Übergang zum solvensgetrennten Ionenpaar von einem bathochromen Effekt begleitet ist, finden wir eine hypsochrome Verschiebung. Die Ursache hierfür könnte in einer Verdrillung des Stickstoffs zu suchen sein. Das relativ freie Anion weicht der ungünstigen Elektronenabstossung in **86** durch Übergang in **87** aus. Dass in den beiden anderen Ionenpaaren überhaupt das ungünstige Azabutadienyldianionsystem **83** gebildet wird, wäre dann auf das Bestreben des Kations zur Komplexierung zurückzuführen. Weitere Untersuchungen zur Bestätigung dieses «Bildes» von der Struktur der deprotonierten Enamine sind allerdings noch unerlässlich.

Ein solch tiefgreifender Wandel in der elektronischen Struktur, wie der Übergang von **86** zu **87**, sollte Auswirkungen auf die Regioselektivität des elektrophilen Angriffs haben. Tatsächlich liefert das solvensgetrennte Ionenpaar bei der Reprotonierung mit Wasser 67% Enamin und 33% Allylamin, unabhängig davon, ob man das Lithium- oder das Kaliumsalz einsetzt, während der Enaminanteil bei dem Kontaktpaar (Kaliumsalz) auf 90% ansteigt.

Die verschiedenen Ionenpaare lassen sich also auch chemisch durch unterschiedliche Regioselektivitäten charakterisieren. Das Kontaktpaar ist dabei selektiver als das solvensgetrennte Ionenpaar. Dies steht in Einklang mit Erfahrungen an Thioallylanionen [48].

#### Überlegungen zum Verständnis der Regioselektivität

Unter den Bedingungen, unter denen die oben geschilderten Versuche zur Regioselektivität durchgeführt wurden, dürften die deprotonierten Enamine als Kontaktpaare vorliegen. Denn einmal fehlten stark komplexierende Reaktionspartner und zum anderen handelte es sich um Systeme, bei denen die negative Ladung nicht wie bei **77** durch einen Substituenten zusätzlich delocalisiert wird. Nach den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen sollten sie als Azabutadienyldianionen vorliegen. Da in ihnen an C-3 eine höhere Ladungsdichte als an C-1 auftritt [134], ist es vernünftig anzunehmen, dass das Gegenion bevorzugt mit C-3 in Wechselwirkung tritt und sich auch bevorzugt dort aufhält. Unter Berücksichtigung der internen Komplexierung durch den Stickstoff ergibt sich als Modell Struktur **88**, wie sie analog auch für die deprotonierten Silyllallyläther diskutiert wird [66].  $\gamma$ -Produkt würde dann bei direkter ( $S_E2$ ),  $\alpha$ -Produkt bei vinyloger elektrophiler ( $S_E2'$ ) Substitution des Gegenions an dem Kontaktpaar erfolgen. Alle Einflüsse, die die Wechselwirkung zwischen Metall und terminalem Kohlenstoff verstärken, sollten den Vinylogangriff begünstigen. Damit lässt sich verstehen, warum mit besseren Amidonatoren mehr  $\alpha$ -Produkt auftritt: sie steigern die Ladungsdichte am C-3 und verstärken damit den Kontakt zum Gegenion. Der gleiche Effekt lässt sich durch Übergang zu einem weniger elektropositiven Gegenion erzielen. Während das Kaliumsalz von **64** in Tetrahydrofuran mit Benzaldehyd nur  $\gamma$ -Produkt liefert, erhält man mit dem Zinksalz nur  $\alpha$ -Produkt [118]. Die gleiche Tendenz wird bei der Reprotonierung mit Wasser beobachtet oder in der Reihe Kalium-Natrium-Lithium als Gegenion. Analoge Umkehrungen der «normalen» Selektivität beim Übergang zu weniger elektropositiven Metallen wurde wiederholt beobachtet und dürften analog zu interpretieren sein [51, 64, 65].

Wird andererseits der Metall-Kohlenstoff-Kontakt gelockert, kommt der Direktangriff immer mehr zum Zuge. Dies lässt sich etwa durch stärkere externe Komplexierung erreichen, wodurch sich die Struktur des Kontaktpaares zunehmend der unserer 456-nm-Spezies annähert (Struktur **89**). Durch dieses «Abrollen» des Gegenions wird verständlicherweise die Bildung von  $\gamma$ -Produkt begünstigt.

Auch die Abhängigkeit von der Struktur des Elektrophils passt in dieses Bild. Harte und kleine Alkylierungsmittel bevorzugen bekanntlich Direktangriff, weiche und grosse oder Carbonylverbindungen dagegen Vinylogangriff [147], wie wir fanden.

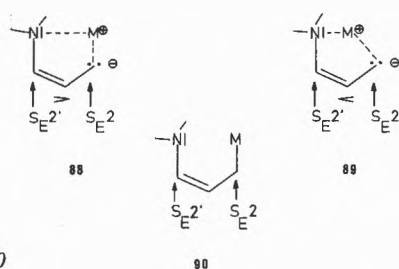


Abb. 10

Unsere spektroskopischen Untersuchungen haben zwar eindeutig ergeben, dass in den deprotonierten Enaminen Ionenpaare vorliegen, aber für das Verständnis der Regioselektivität ist es durchaus rationell, die Schreibweise als Organometall [50] wie in **90** zu wählen, wobei allerdings vor allem eine bestimmte Geometrie zum Ausdruck gebracht werden soll, und dann in der Terminologie von Direkt- und Vinylogangriff zu argumentieren.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die hohen  $\gamma$ -Selektivitäten deprotonierter Enamine vermutlich nur in Kontaktionenpaaren (hierauf ist kürzlich auch von anderer Seite hingewiesen worden [148]) mit Azabutadienyldianionstruktur auftreten, während solvensgetrennte Ionenpaare mit Aminoallylanionstruktur nicht ausgeprägt regioselektiv sind. Die Selektivitäten der Kontaktpaare werden offenbar bestimmt durch ein delikates, schwer erfassbares Zusammenspiel verschiedener externer und interner Einflüsse auf das Verhältnis von Vinylog- zu Direktangriff. Hinzu kommt erschwerend, dass die energetischen Effekte klein sind, bedeutet doch eine für präparative Zwecke entscheidende Steigerung der Selektivität etwa von 60% auf 90% gerade ein Auseinanderschwenken der Übergangszustände um etwas mehr als 4 kJ/mol.

Obwohl daher Vorhersagen der Regioselektivität im Einzelfall kaum möglich sind, lassen sich doch Trends unschwer erkennen, die mit dem experimentellen Material in Einklang stehen, und die es erlauben, zumindest optimale Bedingungen für die gewünschte Selektivität bereitzustellen.

Die geschilderten Ergebnisse wurden erhalten durch die geschickte und intelligente Mitarbeit der Herren Dr. G. Rauchschalbe, Dr. J. Eichler und Dipl. Chem. K. Reucker. Die Zusammenarbeit mit ihnen war stets ein ungetrübtes Vergnügen.

Die UV-spektroskopischen Untersuchungen wurden durch die Gastfreundschaft von Prof. M. Schlosser, Lausanne, ermöglicht, dem ich dafür und für anregende Diskussionen danke.

Finanziell unterstützt wurden wir in dankenswerter Weise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie.

#### Literatur

- V. Mitteilung über 3-Metallierte Enamine. Erweiterte Fassung eines am 31.3.1976 im Rahmen des «3<sup>ème</sup> cycle en chimie» in Bern gehaltenen Vortrags.  
IV. Mitteilung: H. Ahlbrecht und C. Vonderheid, *Synthesis* 1975, 512.
- L. W. Haynes: in «Enamines: Synthesis, Structure and Reactions» (Ed. A. Cook), S. 55, Marcel Dekker, New York 1969.
- M. E. Kuehne: *Synthesis* 1970, 510; s. auch in Lit. [2], 313.
- S. F. Dyke: «The Chemistry of Enamines», Cambridge University Press, London 1973.
- H. O. House: «Modern Synthetic Reactions», (2nd Ed.) S. 570, W. A. Benjamin, Menlo Park 1972.
- Lit. [5], S. 492.
- M. Schlosser: *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 9; M. Schlosser und J. Hartmann: *Angew. Chem.* 85 (1973) 544; M. Schlosser, J. Hartmann und V. David: *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1567.
- W. J. Trepka, J. A. Favre und R. J. Sonnenfeld: *J. Organomet. Chem.* 55 (1973) 221.
- R. J. Crawford, W. E. Erman und C. D. Broaddus: *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 4298.
- S. Akiyama und S. Hooz: *Tetrahedron Lett.* 1973, 4115.
- J. Klein und A. Medlik: *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 275; J. Klein und A. Medlik-Balan: *ibid.* 1975, 877.
- J. Hartmann und M. Schlosser: *Synthesis* 1975, 328; *ibid.*: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 453.
- D. H. O'Brien, C. R. Russell und A. J. Hart: *Tetrahedron Lett.* 1976, 37; D. H. O'Brien, A. J. Hart und C. R. Russell: *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975), 4410; A. J. Hart, D. H. O'Brien und C. R. Russell: *J. Organomet. Chem.* 72 (1974) C. 19.
- D. J. Peterson: *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 4027.
- P. Kollman, J. McKelvey und P. Grund: *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 1640.
- C. C. Price und W. H. Snyder: *Tetrahedron Lett.* 1962, 69.
- J. Sauer und H. Prahl: *Tetrahedron Lett.* 1966, 2863; *ibid.*: *Chem. Ber.* 102 (1969) 1917.
- M. Rivière und A. Lattes: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 2540; *ibid.*: 1968, 4430.
- P. Caubere und M. Hochu: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 459.
- A. J. Hubert: *J. Chem. Soc. C* 1968, 2048; A. J. Hubert und H. Reimlinger: *Synthesis* 1969, 97.
- R. M. Coates und E. F. Johnson: *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 4016.
- G. de Saqui-Sannes, M. Rivière und A. Lattes: *Tetrahedron Lett.* 1974, 2073.
- M. Rivière: *Dissertation Univ. Toulouse* 1970, S. 84.
- C. C. Price und W. H. Snyder: *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1773.
- D. Seebach und M. Kolb: *Chem. and Ind.* 1974, 687.
- O. W. Lever Jr.: *Tetrahedron* 32 (1976) 1943.
- Über diese Problematik s. A. Nickon, J. L. Lambert, J. E. Oliver, D. F. Covey und J. Morgan: *J. Amer. Chem. Soc.* 98 (1976) 2593 und *zit. Lit.*
- G. Büchi und H. Wüest: *J. Org. Chem.* 34 (1969) 1122.
- H. J. J. Loozen und E. F. Godefroi: *J. Org. Chem.* 38 (1973) 1056; *ibid.* 3495; H. J. J. Loozen: *ibid.* 40 (1975) 520; H. J. J. Loozen, E. F. Godefroi und J. S. M. M. Besters: *ibid.* 40 (1975) 892.
- J. C. Stowell: *J. Org. Chem.* 41 (1976) 560.
- A. A. Ponaras: *Tetrahedron Lett.* 1976, 3105.
- C. Feugeas: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 2568.
- M. Julia und B. Badet: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 1363.
- K. Kondo und D. Tunemoto: *Tetrahedron Lett.* 1975, 1007; K. Kondo, E. Saito und D. Tunemoto: *ibid.* 1975, 2275.
- K. Kondo und D. Tunemoto: *Tetrahedron Lett.* 1975, 1397.
- H. J. Reich, J. M. Renga und I. L. Reich: *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 5434, dort weitere Literaturangaben.
- D. R. Dimmel und S. B. Gharpure: *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 3991; D. R. Dimmel, W. Y. Fu und S. B. Gharpure: *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3092.
- D. R. Dimmel und S. Huang: *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2756; D. R. Dimmel und J. P. O'Malley: *ibid.* 40 (1975) 132.
- J. K. Crandall und A. C. Clark: *J. Org. Chem.* 37 (1972) 4236.
- H. Gilman und F. J. Webb: *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 987; über die Ursachen dafür s. N. Epiotis, R. I. Yates, F. Bernardi und S. Wolfe: *J. Amer. Chem. Soc.* 98 (1976) 5435; J. M. Lehn und G. Wipff: *ibid.* 98 (1976) 7498 und *zit. Lit.*
- J. F. Biellmann und J. B. Ducep: *Tetrahedron Lett.* 1968, 5629;

- ibid. 1969 3707; ibid. 1970, 2899; ibid. 1971, 33;  
ibid. Tetrahedron 27 (1971) 5861.
- 42 K. Hirai, H. Matsuda und Y. Kishida: Tetrahedron Lett. 1971, 4359.
- 43 K. Kondo, A. Negishi, K. Matsui, D. Tunemoto und S. Masamune: J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1311.
- 44 P. L. Stotter und R. E. Hornish: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 4444.
- 45 K. Oshima, H. Takahashi, H. Yamamoto und H. Nozaki: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 2693;  
K. Oshima, H. Yamamoto und H. Nozaki: ibid. 95 (1973) 4446;  
H. Takahashi, K. Oshima, H. Yamamoto und H. Nozaki: ibid. 95 (1973) 5803.
- 46 S. Torii, H. Tanaka und Y. Tomotaki: Chem. Lett. 1974, 1541.
- 47 D. A. Evans und G. C. Andrews: Acc. Chem. Res. 7 (1974), 147.
- 48 P. M. Atlani, J. F. Biellmann, S. Dube und J. J. Vicens: Tetrahedron Lett. 1974, 2665.
- 49 K. Kondo, K. Matsui und A. Negishi: Chem. Lett. 1974, 1371.
- 50 J. Hartmann, R. Muthukrishnan und M. Schlosser: Helv. Chim. Acta 57 (1974) 2261;  
M. Schlosser: Angew. Chem. 86 (1974) 751.
- 51 K. Oshima, H. Yamamoto und H. Nozaki: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 7926;  
K. Oshima, H. Yamamoto und H. Nozaki: Bl. Soc. Chim. Jap. 48 (1975) 1567.
- 52 A. S. Kende, D. Constantinides, S. J. Lee und L. Liebeskind: Tetrahedron Lett. 1975, 405.
- 53 T. Hayashi: Tetrahedron Lett. 1974, 339;  
T. Hayashi und H. Midorikawa: Synthesis 1975, 100;  
J. Hori, T. Hayashi und H. Midorikawa: Synthesis 1975, 727.
- 54 T. Nakai, H. Shiono und M. Okawara: Tetrahedron Lett. 1974, 3625;  
ibid. 1975, 4027;  
ibid. Chem. Lett. 1975, 249.
- 55 D. A. Evans, G. C. Andrews und C. L. Sims: J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 4956;  
D. A. Evans, G. C. Andrews, T. T. Fujimoto und D. Wells: Tetrahedron Lett. 1973, 1385; ibid. 1389;  
D. A. Evans, T. C. Crawford, T. T. Fujimoto und R. C. Thomas: J. Org. Chem. 39 (1974) 3176.
- 56 K. Koosha und M. L. Capman, C. R. Acad. Sc. Paris Ser. C 279 (1974) 585.
- 57 M. Julia und D. Arnould: Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 743;  
ibid. 746.
- 58 J. Kattenberg, E. R. de Waard und H. O. Huisman: Tetrahedron 29 (1973) 4149.
- 59 P. A. Grieco und Y. Masaki: J. Org. Chem. 39 (1974) 2135.
- 60 H. J. Reich: J. Org. Chem. 40 (1975) 2570.
- 61 D. Seebach und D. Enders: Angew. Chem. 87 (1975) 1.
- 62 R. Kow und M. W. Rathke: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 2715.
- 63 R. Corriu und J. Masse: J. Organomet. Chem. 57 (1973) C 5;  
R. Corriu, J. Masse und D. Samate: ibid. 93 (1975) 71.
- 64 K. H. Geiss, B. Seuring, R. Pieter und D. Seebach: Angew. Chem. 86 (1974) 484;  
D. Seebach, K. H. Geiss und M. Pohmakotr, ibid. 88 (1976) 449.
- 65 D. A. Evans, G. C. Andrews und B. Buckwalter, J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 5560.
- 66 W. C. Still und T. L. Macdonald: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 5561;  
W. C. Still: Tetrahedron Lett. 1976, 2115;  
W. C. Still und T. L. Macdonald: J. Org. Chem. 41 (1976) 3620.
- 66a W. Oppolzer und R. L. Snowden: Tetrahedron Lett. 1976, 4187.
- 67 M. Julia, F. Le Goffic und L. de Matos: C. R. Acad. Sc. Paris Ser. C 270 (1970) 954.
- 68 M. Julia, A. Schouteeten und M. Baillarge: Tetrahedron Lett. 1974, 3433.
- 69 P. Savignac, P. Coutrot und Y. Leroux: C. R. Acad. Sc. Paris Ser. C 279 (1974) 609;  
ibid. 281 (1975) 131.
- 70 E. J. Corey und D. Seebach: J. Org. Chem. 31 (1966) 4097.
- 71 K. Oshima, K. Shimoji, H. Takahashi, H. Yamamoto und H. Nozaki: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 2694.
- 72 R. Muthukrishnan und M. Schlosser: Helv. Chim. Acta 59 (1976) 13.
- 73 I. Vlattas, L. Della Vecchia und A. O. Lee: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 2008;  
R. C. Cookson und P. J. Parsons: J. C. S. Chem. Comm. 1976, 990.
- 74 J. P. Marino und W. B. Mesbergen: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 4050.
- 75 U. Schöllkopf und P. Hänssle: J. Liebigs Ann. Chem. 763 (1972) 208.
- 76 J. E. Baldwin, G. A. Höfle und O. W. Lever, Jr.: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 7125.
- 77 J. Hartmann, M. Stähle und M. Schlosser: Synthesis 1974, 888.
- 78 H. Kloosterziel und J. A. A. Van Drunen: Rec. Trav. Chim. 89 (1970) 32.
- 79 A. J. Anderson, J. Kitchin und R. J. Stoodly: Tetrahedron Lett. 1973, 3379.
- 80 R. R. Schmidt und J. Talbiersky: Angew. Chem. 88 (1976) 193.
- 81 Reaktionen, bei denen ein formaler elektrophiler Angriff am C-3 einer Carbonylgruppe im Zuge einer Umlagerung erzielt wird, sollen nicht behandelt werden. Siehe hierzu Lit. [26].
- 82 D. H. Gibson und C. H. De Puy: Chem. Rev. 74 (1974), 605 und zit. Lit.
- 83 Siehe z. B.: C. H. De Puy und R. J. Van Lanen: J. Org. Chem. 39 (1974) 3360.
- 84 E. J. Corey und P. Ulrich: Tetrahedron Lett. 1975, 3685.
- 85 M. E. Kuehne und J. C. King: J. Org. Chem. 38 (1973) 304.
- 86 S. Murai, Y. Seki und N. Sonoda: J. C. S. Chem. Comm. 1974, 1032.
- 87 M. T. Reetz und D. Schinzer: Tetrahedron Lett. 1975, 3485.
- 88 D. J. Peterson und J. F. Ward: J. Organomet. Chem. 66 (1974) 209.
- 89 H. Felkin und A. Tambuté: Tetrahedron Lett. 1969, 821.
- 90 V. Rautenstrauch, G. Büchi und H. Wüest: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 2576.
- 91 V. Rautenstrauch: Helv. Chim. Acta 55 (1972) 594;  
ibid. 3064.
- 92 M. Larcheveque, G. Guillaumet, Th. Cuvigny und P. Caubère: Bl. Soc. Chim. Fr. 1975, 2275.
- 93 W. C. Still: J. Org. Chem. 41 (1976) 3063.
- 94 M. Yoshimoto, N. Ishida und T. Hiraoka: Tetrahedron Lett. 1973, 39.
- 95 T. A. Bryson und R. B. Gammill: Tetrahedron Lett. 1974, 3963;  
C. A. Wilson II und T. A. Bryson: J. Org. Chem. 40 (1975) 800;  
R. B. Gammill und T. A. Bryson: Synthesis 1976, 401.
- 96 J. E. Telschow und W. Reusch: J. Org. Chem. 40 (1975) 862.
- 97 Ae. de Groot und B. S. M. Jansen: Rec. Trav. Chim. Pays Bas 95 (1976) 81.
- 98 H. W. Thompson und B. S. Huegi: J. C. S. Chem. Comm. 1973, 636.
- 99 W. D. Gurowitz und M. A. Joseph: J. Org. Chem. 32 (1967) 3289.
- 100 H. Ahlbrecht: Tetrahedron 26 (1970) 4783.
- 101 J. Almog und E. D. Bergmann: Tetrahedron 30 (1974), 549.
- 102 H. Ahlbrecht und G. Rauchschalbe: Synthesis 1973, 417.

- 103 K. Reucker: Dissertation Universität Giessen, in Vorbereitung.
- 104 A. I. Meyers, A. Nabeya, H. W. Adickes und J. R. Politzer: *J. Amer. Chem. Soc.* **91** (1969), 763;  
A. I. Meyers, A. Nabeya, H. W. Adickes, J. R. Politzer, G. R. Malone, A. C. Kovelesky, R. L. Nolen und R. C. Portnoy: *J. Org. Chem.* **38** (1973) 36.
- 105 W. D. Korte, K. Cripe und R. Cooke: *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1168;  
W. D. Korte und L. Kinner: *Tetrahedron Lett.* **1970**, 603.
- 106 G. Rauchschalbe: Dissertation Universität Giessen 1974.
- 107 D. J. Peterson: *J. Org. Chem.* **33** (1968) 780.
- 108 Über den Einfluss von Lithiumionen auf die Reaktivität von Carbonylverbindungen s. J. L. Pierre, H. Handel und R. Perraud: *Tetrahedron* **31** (1975) 2795;  
H. Handel und J. L. Pierre: *ibid.* **31** (1975) 2799;  
H. Handel und J. L. Pierre: *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2029;  
A. Loupy, J. Seyden-Penne und B. Tschoubar: *ibid.* **1976**, 1677;  
O. Eisenstein, J. M. Lefour und C. Minot: *ibid.* **1976**, 1681.
- 109 B. J. Wakefield: «The Chemistry of Organolithium Compounds» Pergamon Press Oxford 1974, S. 133 und zit. Lit.
- 110 G. Courtois und L. Miginiac: *J. Organomet. Chem.* **69** (1974) 1.
- 111 Die Z-Konfiguration für 34, 58 und 59 ist durch Untersuchung der  $^3J^{13}\text{NH}$ -Kopplung in ähnlichen Verbindungen wahrscheinlich gemacht: H. Ahlbrecht und G. Papke: *Tetrahedron* **30** (1974) 2571.
- 112 H. Ahlbrecht und G. Rauchschalbe: *Synthesis* **1974**, 663.
- 113 H. W. Thompson und B. S. Huegi: *J. C. S. Perkin I*, **1976**, 1603.
- 114 Lit. [5], S. 494.
- 115 L. Lochmann, J. Pospisil und D. Lim: *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257;  
L. Lochmann und D. Lim: *J. Organometal. Chem.* **28** (1971) 153.
- 116 E. Weiss und G. Sauer mann: *J. Organometal. Chem.* **21** (1970) 1;  
E. Weiss und G. Sauer mann: *Chem. Ber.* **103** (1970) 265;  
G. Thirase und E. Weiss: *J. Organometal. Chem.* **81** (1974) C 1.
- 117 H. Ahlbrecht und J. Eichler: *Synthesis* **1974**, 672.
- 118 J. Eichler: Dissertation Univ. Giessen 1976.
- 119 s. hierzu Lit. [21] und [121].
- 120 1,4-Dihydropyridine werden, wenn überhaupt, an C-2 deprotoniert: D. M. Stout, T. Takaja und A. I. Meyers: *J. Org. Chem.* **40** (1975) 563;  
R. R. Schmidt und G. Berger: *Chem. Ber.* **109** (1976) 2936;  
M. Schlosser: Privatmitteilung.
- 121 R. R. Schmidt: *Angew. Chem.* **87** (1975) 603.
- 122 A. J. Hubert und H. Reimlinger: *Synthesis* **1969**, 97.
- 123 A. Schouteeten und M. Julia: *Tetrahedron Lett.* **1975**, 607.
- 124 Bei Schwefel- und Selenäthergruppen scheint dies nicht so ausgeprägt zu sein. Hier findet man für das  $\gamma$ -Produkt E-Z-Gemische [41, 60] oder reines E-Isomer [47, 49].
- 125 Über ähnliche Koordinationseffekte mit Stickstoff oder Sauerstoff s. z. B. R. L. Vaulx, F. N. Jones und C. R. Hauser: *J. Org. Chem.* **30** (1965) 58, zit. Lit.;  
C. T. Wiswanathan und C. A. Wilkie: *J. Organomet. Chem.* **54** (1973) 1;  
R. A. Ellison und F. N. Kotsonis: *J. Org. Chem.* **38** (1973) 4192;  
D. W. Slocum und C. A. Jennings: *ibid.* **41** (1976) 3653;  
D. W. Slocum und P. L. Gierer: *ibid.* **41** (1976) 3668;  
W. Bannwarth, R. Eidenschink und Th. Kauffmann: *Angew. Chem.* **86** (1974) 476.
- 126 H. Felkin und C. Frajer man: *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1045;  
H. Felkin, C. Frajer man und G. Roussi: *Bl. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 3704;  
R. A. Benkeser: *Synthesis* **1971**, 347;  
E. A. Hill: *J. Organomet. Chem.* **91** (1975) 123;  
H. Sakurai, Y. Kudo und H. Miyoshi: *Bl. Chem. Soc. Jap.* **49** (1976) 1433;  
E. Matarasso-Tchironkhine: *J. Organomet. Chem.* **121** (1976) 169.
- 127 R. Boyce, B. A. Hayes, W. S. Murphy und E. A. O' Riordan: *J. C. S. Perkin I* **1975**, 531.
- 128 D. Seyferth, G. J. Murphy und R. A. Woodruff: *J. Amer. Chem. Soc.* **96** (1974) 5011.
- 129 F. Barbot, C. H. Chan und Ph. Miginiac: *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2309.
- 130 R. I. Bushby und G. I. Ferber: *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 407;  
*ibid.* *J. C. S. Perkin II* **1976**, 1695.
- 131 V. Rautenstrauch: *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 496.
- 132 L. Meurling: *Acta Chem. Scand. B* **28** (1974) 295.
- 133 F. Gérard und P. Miginiac: *Bl. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 2527.
- 134 Am umfassendsten bisher durchgeführt von R. Gompper und H. U. Wagner: *Angew. Chem.* **88** (1976) 389.
- 135 s. z. B. J. Almog und E. D. Bergmann: *Tetrahedron* **30** (1974) 549;  
T. Itoh, K. Kaneda, J. Watanabe, S. Ikeda und S. Teranishi: *Chem. Lett.* **1976**, 227.
- 136 R. G. Pearson: *J. Amer. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533;  
T. Ho: *Chem. Rev.* **75** (1975) 1.
- 137 W. S. Murphy, R. Boyce und E. A. O' Riordan: *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4157.
- 138 s. hierzu z. B. R. C. Bingham: *J. Amer. Chem. Soc.* **98** (1976) 535 und zit. Lit.
- 139 V. R. Sandel, S. V. McKinley und H. H. Freedman: *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968) 495.
- 140 P. West, J. I. Purmort und S. V. McKinley: *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968) 797.
- 141 Zur Rotationshinderung in Phenylallylanionen s. R. J. Bushby und G. J. Ferber: *J. C. S. Perkin II* **1976**, 1688 und zit. Lit. sowie Lit. [139].
- 142 H. Ahlbrecht, J. Eichler und M. Schlosser: unveröffentlichte Ergebnisse.
- 143 J. W. Burley und R. N. Young: *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1018;  
*ibid.* *J. C. S. Perkin II* **1972**, 835.
- 144 J. Smid: *Angew. Chem.* **84** (1972) 127.
- 145 J. W. Burley und R. N. Young: *J. C. S. Chem. Comm.* **1969**, 1127.
- 146 M. Schlosser: «Struktur und Reaktivität polarer Organometalle», Springer, Berlin 1973.
- 147 s. hierzu z. B. die Ergebnisse an Enolaten von G. J. Heiszwolf und H. Kloosterziel: *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **89** (1970) 1153;  
W. J. Le Noble: *Synthesis* **1970**, 1; oder bei der Alkylierung von Methylindenyllithium Lit. (132) sowie Lit. (131).
- 148 W. C. Still und T. L. Macdonald: *J. Org. Chem.* **41** (1976) 3620.



[7] erfolgte Synthese [8] elektrisch-neutraler Kationen-Carrier [5] vom Typ der Dioxakorksäure- und Dioxazelainsäurediamide stehen leistungsfähige, ionenselektive Messsysteme für die Hämooanalyse zur Verfügung (Abb. 1).

### Messsystem

Disk-Elektroden (Abb. 2, I) mit acrylglasummantelten Pt-Drahtstirnflächenkontakten [1, 3, 9] zu ausgewählten Membransystemen [5] hinreichender Selektivität für  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ca}^{++}$  wurden in einer verkleinerten Version des elektrochemischen Multimesssystems zur Analyse strömender Flüssigkeiten und Gase [3] bei klinisch-physiologischen Untersuchungen eingesetzt. Die Messfühler werden mit einem Drehmomentschlüssel dichtend gegen die Berandung der  $1 \mu\text{l}$  fassenden Durchflussskammern angezogen, die über radiale Kanäle in parallelepipedischen Isolierkörpern angeströmt werden. Die Stabilität elektrolytischer Membrankontakter liegt im Bereich von  $0,03 \text{ mV}$  [2], metallischer Festkontakte bei  $0,1 \text{ mV}$  [3], dessen vorteilhafte Ausgestaltung in einer weitgehenden Druckunabhängigkeit liegt [1, 3, 9, 10].

Die ionenselektive Multimesskette wird unter Einführung eines auswechselbaren Stromschlüsselkontaktsteckers (Abb. 2, III) mit einem mikrogekerbten PTFE-Stopfen für die  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenz-Elektrode ( $3 \text{ M KCl}$ ) komplettiert; Bezugs-elektrode und Metallrahmen des Messsystems mit Abschirmungsaufgaben gegenüber elektrostatischen Einflüssen benutzen gemeinsam die Masse des Elektrodenkabels.

Die fortlaufende  $\text{O}_2$ -sensitiv-enzymatische Durchflussmessung von  $\beta$ -D-Glucose mit zwei  $p\text{O}_2$ -Sensoren erlaubt eine aus anderen Gründen als der hochspezifischen Enzymreaktion resultierende Partialdruckänderung des Sauerstoffes im Messgut mit der ersten  $p\text{O}_2$ -Elektrode zu erkennen, während mit der zweiten der Sauerstoffverbrauch nach Zupumpen löslicher Glucoseoxidase (GOD) bei konstanten Enzym-Reaktorzeiten nach partiellem  $\beta$ -D-Glucoseumsatz zu Glucosäure gemessen wird [11]. Immobilisierte GOD stellt eine wirtschaftlichere Alternative dar [12]. In dieser Hinsicht verdienen auch Schlauchreaktoren mit wandständig fixierten Enzymen besonderes Interesse [13, 14]. In die Reihe  $\text{O}_2$ -sensitiv-enzymatischer Messungen lassen sich unter anderem auch die Bestimmung von Harnsäure und Cholesterin einordnen [1]. Die leckstromsicher bei ca.  $395^\circ\text{C}$  aufgeschweissten PTFE-Membranen dieser Sensoren (Abb. 2, II) tragen erheblich zu ihrer Betriebssicherheit bei [1, 11].

$\text{NH}_4^+$ -selektiv-enzymatische patientendirekte Harnstoffmessungen sind in Vorbereitung. Dabei kann durch Harnstoffspaltung mit löslicher Urease die hohe Querempfindlichkeit des Carrier-Antibiotikums Nonactin für Kalium auch bei niedrigem Harnstoffspiegel ausreichend kompensiert werden [6].

Über ein Kathetersystem mit extrakorporaler, intravasaler Heparinisierung wurde den Patienten mittels

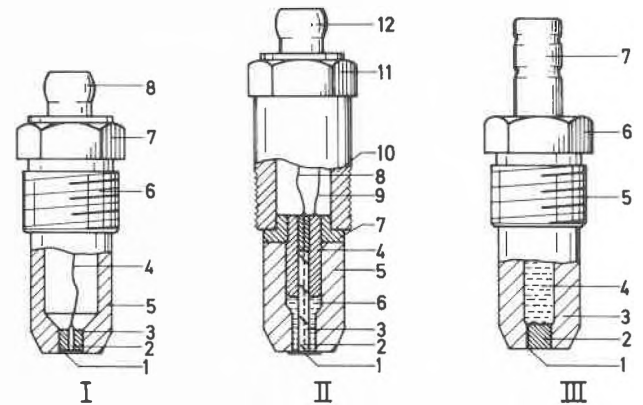


Abb. 2: Sensoren und Stromschlüsselkontakt-Stecker

	I	II	III
	Ionenselektive Disk-Elektrode	$p\text{O}_2$ -Sensor	Stromschlüsselkontakt-Stecker
1	Ionenselektive Kunststoff-Membran	Leckstromsicher verschweisste PTFE-Membran	Stromschlüsselkontaktzone
2	Pt-Draht	Pt-Kathode	PTFE-Stopfen mit Mikrokerbe
3	Acrylglas-Mantel	Glasmantel	Acrylglas- oder PTFE-Wandung
4	Versilberte, PTFE-isolierte Cu-Litze	Ag-Anode	Bezugslösung ( $3 \text{ M KCl}$ )
5	Elektrodenkörper	Abnehmbare PTFE-Kappe mit Membran	Gewinde
6	Gewinde	Innenlösung ( $0,2 \text{ M KCl}$ )	Sechskant (SW 8)
7	Sechskant	Abschlussplatte	Schlauchansatz
8	Steckkontakt	Litze (I, 4)	
9		Litze (I, 4)	
10		Gewinde	
11		Sechskant	
12		Steckkontakt	

Rollenpumpe kontinuierlich Blut entnommen und der Dialysekammer über ein mit Sperrvorrichtungen versehenes Schlauchsystem (Abb. 3, 1) zugeführt, so dass jederzeit Zwischeneichungen vorgenommen werden können.

In die kompakte, kassettenförmige Bauform des Gesamtsystems (Abb. 3, 2) ist ein austauschbarer Spiraldialysator (Abb. 3, 3) mit Sterilfiltrationseigenschaften zur Abtrennung des Blutkreislaufes von der Analysenstrecke einbezogen. Dadurch wird eine Funktionsbeeinträchtigung der Sensoren auf Grund einer Proteinkontamination vermieden, und die unklare Toxikologie der verschiedenen Membrankomponenten ionenselektiver Kunststoffe bedarf keiner Klärung. Die Grundsätze der Sterilität auf der Blutseite bei Rückführung des Blutes bleiben gewahrt; dann allerdings müssen alle Teile des in Abb. 3, 1 dargestellten Messaufbaues von 1–17 steril gehalten werden. Die Antikoagulantienwirkung von Heparin lässt sich vor Reinfundierung mit

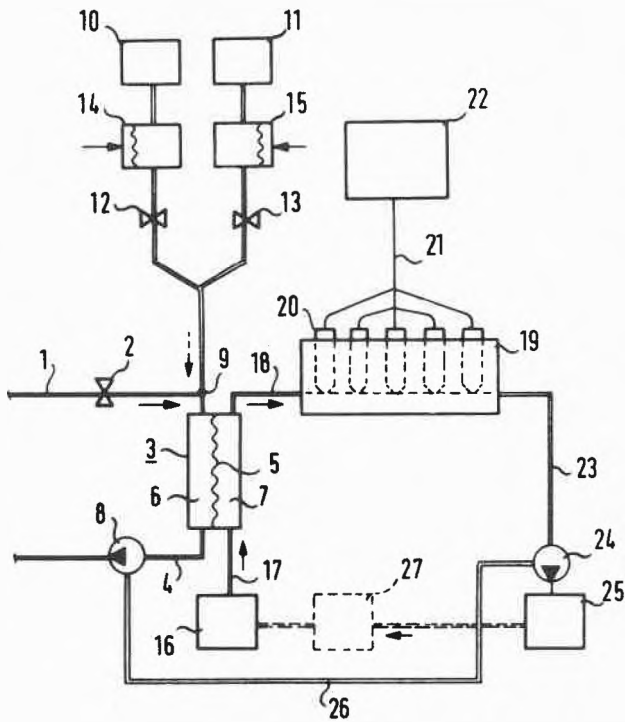


Abb. 3.1: Schema der elektrochemischen Zwischenträgeranalyse Extrakorporaler Blutkreislauf mit Zu- (1) und Abfluss (4) sowie Abklemmvorrichtung (2)  
 Dialysator (3) mit Sterilfiltrationsmembran (5) zur Abtrennung von Blut- (6) und Analysenseite (7) sowie mechanisch gekoppelten (26) Pumpen (8, 24)  
 Eichsystem mit Absperrorganen (12, 13), Eichlösungen (10, 11), Gasaustauschern (14, 15) und Einmündung auf der Blutseite (9) zwecks Miteinrichtung der Dialysemembraneigenschaften  
 Zwischenträgerstrecke (17, 18, 23) mit Vorratsbehälter (16) und Auffanggefäß (25) sowie eventueller Einführung einer Aufbereitungspatrone (27)  
 Elektrochemischer Durchflussanalysator (19) mit Sensoren (20), Kabelführung (21) und Auswertsystem (22)

Blutpumpe (8) mit Schlauch (44), Dialysatoranschluss (43) und Abfluss (46)  
 Kassettenförmiges, gemeinsames Grundgestell (32)

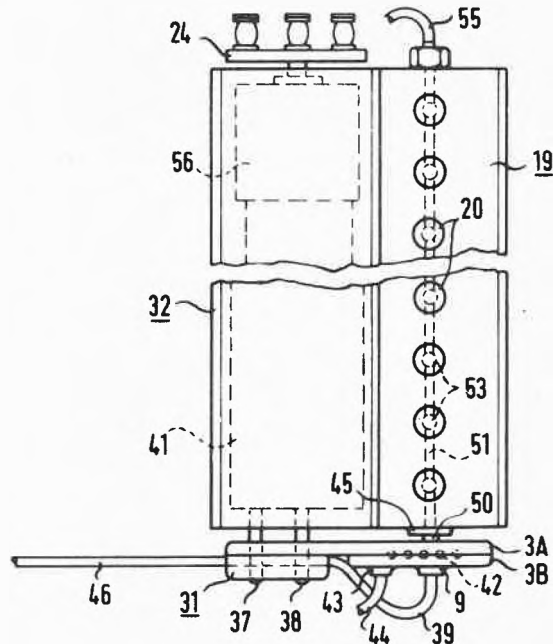


Abb. 3.3: Schnitt nach Linie A-B in Abb. 3.2  
 Elektrochemischer Durchflussanalysator (19) mit Sensoren (20) in Buchsen (53) zur Kanalbohrung (51) mit Anschlussstutzen (45) und Abfluss (55)  
 Pumpsystem aus Antriebsaggregat (56) und Getriebewelle (41) sowie mechanisch gekoppelten Rollenpumpen (8, 24) auf gemeinsamem Grundgestell (32)  
 Austauschbarer Dialysator als steriler Einmalartikel mit Spiralkanal (42), Blutseite (3B) und Analysenseite (3A), Anschlussstücken (9, 43, 45), Schläuchen (39, 44, 46) und deren Halterung (31) mit Absperrorganen (37, 38)

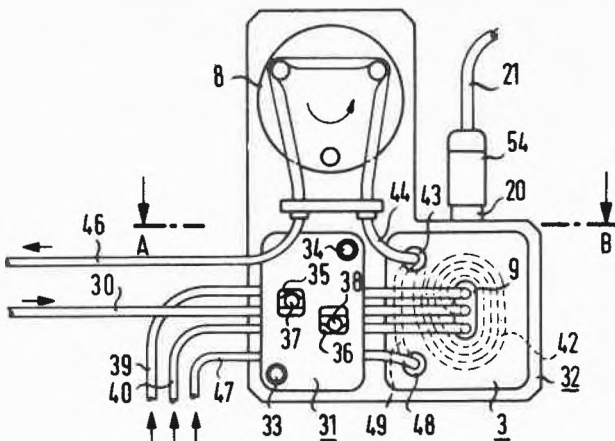


Abb. 3.2: Spiraldialysator mit mechanisch gekoppeltem Pumpsystem und Sperrvorrichtungen zur Zwischeneinrichtung Spiraldialysator (3) mit Kanälen (42), Anschluss (9) für Messgut (30) und Schlauchleitungen der Eichlösungen (39, 40)  
 Analysenstrecke mit Anschluss (48), Kanalstück (49) und Trägerflüssigkeit (47) für elektrochemische Sensoren (20) mit Steckkontakten (54) und Kabel (21)  
 Absperrorgane mit Klemmstiften (37, 38) und Widerlagern (35, 36) zur Steuerung der Messgut- und Eichlösungszufuhr in gemeinsamer Schlauchhalterung (31) mit Zentrierungen (33, 34)

Protaminchlorid in bekannter Weise antagonisieren. Durch den Relais-gesteuerten Eichvorgang (Abb. 3, 4) werden die Eichlösungen ebenfalls der Blutseite des Dialysators zugeführt und die Austauschigenschaften der Membran berücksichtigt.

**Resultate**

Das Verfahren ist wenig patientenbelastend; es erlaubt, gleiche Messsysteme bei verschiedenen Probanden einzusetzen. In Abb. 4 sind bei einem Probanden, bei dem alle blutchemischen Parameter im Normbereich lagen, fortlaufende Registrierungen von Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> und Ca<sup>++</sup> vor, während und nach einer Infusion einer 10% igen Traubenzuckerlösung (500 ml) dargestellt; gleichzeitig erfolgte eine kontinuierliche O<sub>2</sub>-sensitiv-enzymatische Messung der Blutglucose. Für das bei diesem Versuch verwandte Messsystem betragen die Ansprechzeiten unter Einbeziehung des verkleinerungsfähigen Totraumes - Schlauchsysteme und Dialysekammer - für Elektrolyte ca. 30 s, für Glucose ca. 240 s. Der Infusionszeitraum ist durch Pfeile markiert. Dem Anstieg der Glucosekonzentration auf Werte von 13,6 mmol/l

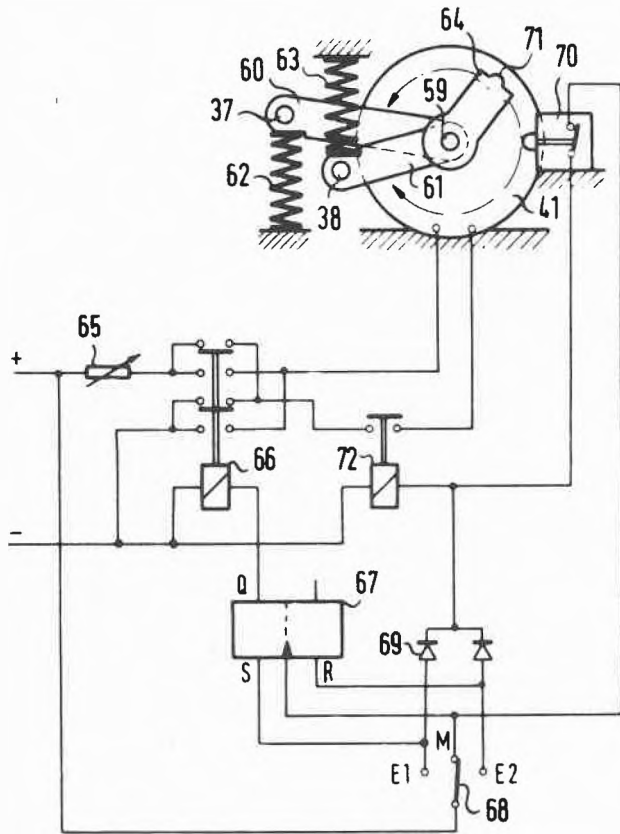


Abb. 3.4: Steuerung für die Absperrorgane  
Absperrorgane aus Klemmstiften (37, 38), Druckfedern (62, 63), Hebelarmen (60, 61), Drehachse (59), Getriebewelle (41), Nocken (71) des Hebels (64)  
Elektrische Steuerung mit Mikroschalter (70), Relais (66, 72), Flipflop (67) und dessen Ausgang Q, Steuerschalter (68), Diode (69), Widerstand (65)  
Steuerschalterstellungen für Eichflüssigkeiten ( $E_1$ ,  $E_2$ ) und Messlösung (M)

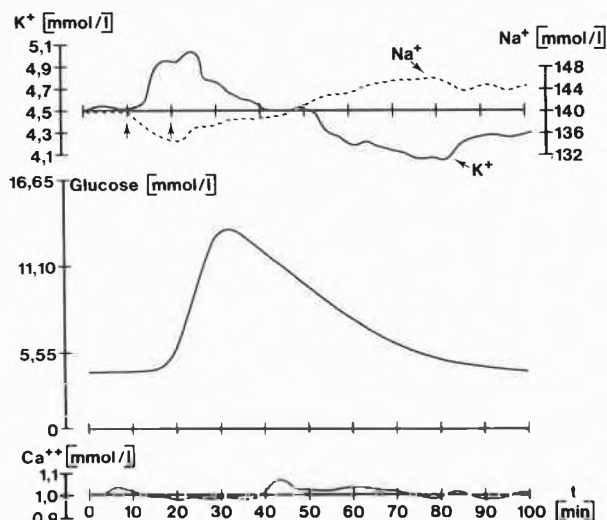


Abb. 4: Kontinuierliche elektrochemische Hämolyse des Menschen von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  und  $\beta$ -D-Glucose; die beiden Pfeile markieren den Infusionszeitraum für 500 ml einer 10%igen Traubenzuckerlösung. Die Eichung wurde mit in ihrer Zusammensetzung dem Blut vergleichbaren glucosehaltigen Elektrolytlösungen durchgeführt. Dabei erfolgte die Signalauswertung auf Grund einer Korrelation der Messgrößen mit den Konzentrationen der untersuchten Komponenten.

folgt ein exponentieller Abfall als Ausdruck der Regulation der Hyperglycämie durch das in den B-Zellen des endokrinen Pankreas gebildeten Insulins. Dem kurzfristigen Anstieg des Kaliumpegels, der durch osmotische und/oder pH-Veränderungen bedingt sein kann, folgt ein allmählicher Abfall; dieser ist durch den mit der intrazellulären Glucose-Aufnahme gekoppelten Kalium-Einstrom bedingt.

Das im unteren Teil der Abbildung dargestellte freie Calcium demonstriert die Messwertstabilität des Gesamtsystems; das ionisierte Calcium des Blutes wird offensichtlich durch Parathormon und Thyreocalcintonin straff reguliert [15].

Das dargestellte Beispiel einer fortlaufenden, elektrochemischen Hämolyse des Menschen zeigt unseres Erachtens, welche grundsätzliche Bedeutung derartigen dynamischen Messungen zukommt.

#### Literaturverzeichnis

- 1 J. G. Schindler und W. Riemann: Elektrochemische Multi-messsysteme für Physiologie und Medizin. Koordinierte Forschung des Institutes für Angewandte Physiologie der Philipps-Universität Marburg/Lahn und der Dr. E. Fresenius Chemisch-pharmazeutische Industrie KG Apparatebau KG in Bad Homburg v. d. H., 1. Aufl. 1977.
- 2 H. F. Osswald, R. E. Dohner, T. Meier, P. C. Meier und W. Simon: *Chimia 31* (1977) 50.
- 3 J. G. Schindler: *Biomed. Techn.*, im Druck.
- 4 W. Simon, W. E. Morf und P. Ch. Meier: Specificity for Alkali and Alkaline Earth Cations of Synthetic and Natural Organic Complexing Agents in Membranes. In: *Structure and Bonding*, ed.: J. D. Dunitz, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen, R. J. P. Williams: Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 16 (1973) 113.
- 5 D. Ammann, R. Bissig, Z. Cimerman, U. Fiedler, M. Guggi, W. E. Morf, M. Oehme, H. Osswald, E. Pretsch und W. Simon: Synthetic Neutral Carriers for Cations. In: M. Kessler, L. C. Clark, D. W. Lübbers, I. A. Silver, W. Simon: *Ion and Enzyme Electrodes in Biology and Medicine*. Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, Wien 1976, 22.
- 6 J. G. Schindler, R. G. Schindler und O. Aziz: In Vorbereitung.
- 7 W. E. Morf und W. Simon: *Helv. Chim. Acta 54* (1971), 2683.
- 8 D. Ammann, E. Pretsch und W. Simon: *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 1780.
- 9 J. G. Schindler und W. Riemann: *Biomed. Techn.* 20 (1975) 75.
- 10 Ch. Rohrbach, G. Andreae, A. Becker, H. Bothe, N. Czaika, H. H. Emschermann, W. Markowski, W. Strogies und G. Wagner: *Handbuch für elektrisches Messen mechanischer Größen*. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1967, 221.
- 11 J. G. Schindler, W. Riemann, D. Sailer, G. Berg und W. Schäl: *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.*, im Druck.
- 12 M. Nelboeck und D. Jaworek: *Chimia 29* (1975), 109.
- 13 H. Filippusson, W. E. Hornby und A. McDonald: *FEBS Letters 20* (1972) 291.
- 14 D. L. Morris, J. Campbell und W. E. Hornby: *Biochem. J.* 147 (1975) 593.
- 15 H. G. Haas: Parathyreoidea. In: W. Siegenthaler: *Klinische Pathophysiologie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 2. Aufl. 1973, 306.

# Vortragsreferate

## Schweizerische Chemische Gesellschaft

### Frühjahrsversammlung in Zürich vom 29. April 1977

Die Frühjahrsversammlung der SCG fand am 29. April 1977 im Auditorium Maximum der ETH Zürich statt und stand unter dem Thema «Katalyse». Von den fünf gehaltenen Vorträgen liegen Autoreferate vor, die wir hiernach veröffentlichen:

J. A. Osborn (Université Louis Pasteur, Strasbourg)

#### Principles of Homogeneous Catalysis involving Transition Metal Catalysts

In recent years considerable interest in both academic and industrial laboratories has been shown in using soluble transition metal complexes as catalysts in organic reactions. Indeed several large scale industrial processes presently in operation are carried out in this way e. g. the hydroformylation of olefins using  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ , and the carbonylation of methanol using also rhodium (I) to produce acetic acid. High purity *l*-Dopa and other *l*-aminoacids have also been synthesised using chiral rhodium complexes as hydrogenation catalysts. Homogeneous systems are, in principle, more efficient in their use of metal, can be designed for a specific use and consequently are capable of producing excellent stereo- and regio-selectivity. Further such soluble systems can be studied in a detailed fashion by modern spectroscopic techniques.

Understanding of the mechanism of transition metal catalysed reactions has progressed considerably in recent years. We are indeed approaching a position where, needing a catalyst for a specific reaction, we can offer, at least, a reasonable mechanism for the reaction and a choice of complexes which may be able to catalyse such a reaction. However, it is worth remembering that most catalytic reactions are multi-step processes and consideration of each of the steps (thermodynamics, kinetics) is necessary. This is hardly possible in a quantitative fashion at present and it is perhaps not surprising therefore that many of the most useful catalysts have been discovered by a combination of scientific intuition and/or analogy and such applied principles.

What are these principles? When an overall catalytic process is broken down into elementary steps, it can be seen to be simply a combination of the common transformation observed in organometallic chemistry. Remembering that this area of chemistry is rather new (in its recognition and development rather than its origins), such transformations are at present rather broad in definition and increase in number as chemistry unfurls. Furthermore, as mechanistic detail becomes available, it is clear that several pathways can lead to the same overall transformation. For example, terms such as insertion, ligand association, oxidative addition or reductive elimination are used essentially to describe the relation between reactants and products in a single step. Recent developments, however, show that oxidative addition for example is considerably more complex than was thought. This transformation involves the addition of a molecule AB, to an unsaturated metal centre M, to form  $\text{M}(\text{A})(\text{B})$  in which two new  $\sigma$  bonds (MA, MB) are formed and one  $\sigma$ -bond (AB) is cleaved. Two mechanisms had been proposed, one in which M behaved as a nucleophile, and the other in which a three centre-transition state was involved in a concerted reaction. Evidently both these processes are available to a metal centre depending on conditions (ligand, oxidation state, type of AB molecule). However it seems also that stepwise one-electron processes (radical chain, radical pair) can also play a role under certain conditions [1]. Similarly the reverse reaction, reductive elimination which was thought to involve a concerted intramolecular path, may also involve bimolecular processes [2]. Many studies have shown insertion reactions to be highly stereospecific processes, yet again there is

much evidence that radical species may be involved in certain cases. Indeed, the preeminence of the even electron configurations (18 and 16) as intermediates as well as ground states in organotransition metal chemistry has been over emphasised of late [3] and clearly many overall two electron processes may take the 2-one electron stepwise route involving odd electron configurations. Similarly the extension of the *Woodward-Hoffman* symmetry rules to overall transformations in these catalytic reactions also has to be reconsidered [4]. However, in general, reasonable mechanistic schemes for important reactions (hydrogenation, hydroformylation, carbonylation, oligomerisation) can be written down and predictions offered from these schemes.

The synthesis of stable carbene complexes [5] and, separately, the elucidation of their role as intermediates in the olefin metathesis reactions [6], illustrates again the rapid and fascinating developments in this area of chemistry. Of course, details such as why Tantalum carbenes have ylide like properties whereas Tungsten and Molybdenum carbenes cause metathesis have yet to be uncovered.

The complexity of reactions on transition metals is often bewildering. Each metal has to be considered as individual in its reactivity patterns although some overall order is beginning to show through. As mechanistic details become available our design of catalysts will become more sophisticated. We are fast approaching such a situation.

#### References

- 1 J. A. Osborn: in *Organotransition-Metal Chemistry* (Ed. Y. Ishii and M. Tsutsui, Plenum) p 65, 1974.
- 2 S. J. Okrasinski and J. R. Norton: *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 295 and references therein.
- 3 C. A. Tolman: *Chem. Soc. Reviews*, 337 (1971).
- 4 F. D. Mango and J. H. Schachtschneider: in *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, Ed. G. N. Schranzer *Dekker*, 1971.
- 5a E. O. Fischer: *Advances in Organometallic Chemistry*, 14 (1976) 1.
- 5b R. R. Schrock: *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6578.
- 6 R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin and P. L. Burk: *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3478 and references therein.

H. Lehmkuhl (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr)

#### C—C-Verknüpfungen durch Addition von organischen Verbindungen der Hauptgruppenmetalle an Olefine

Nach Arbeiten von Wolfgang Bergstein, Dieter Henneberg, Edo Janssen, Herbert Lehmkuhl, Raymond McLane, Klaus Mehler, Hans Nehl, Otto Olbrysch, Dieter Reinehr, Gerhard Schomburg und Dennis Sekutowski.

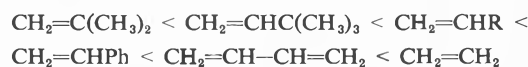
Die zuerst von K. Ziegler bei Lithium- [1] und Aluminiumalkylen [2] beobachtete Anlagerung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen an C=C-Bindungen in Olefinen ist eine präparativ vielseitig anwendbare Methode zur Funktionalisierung von Olefinen und zur Verlängerung von Kohlenstoffketten [3].

Aus Triäthylaluminium und Äthylen werden bei etwa 100 °C in einer stufenweise verlaufenden «Aufbaureaktion» Gemische von Alkylaluminiumverbindungen, deren Alkylreste 4, 6, 8, 10, 12 usw. C-Atome enthalten, gebildet. Bei höheren Temperaturen überlagert sich dieser Reaktion eine zweite, die sog. «Verdrängungsreaktion», bei der Gemische von 1-Alkenen entstehen und Triäthylaluminium zurückgebildet wird [2,4]. Die Reaktionsfähigkeit der Organohauptgruppenmetalle nimmt in folgender Reihe der organischen Reste am Metall zu:



und wird durch Äther, die mit den Hauptgruppenmetallorganyle Donor-Akzeptor-Komplexe bilden, mit steigender Lewis-Basizität

tät der Äther vermindert [3]. Da Ätherlösungen von Organomagnesium mit primären Alkylresten im allgemeinen nicht und solche mit sekundären Alkylresten auch nur sehr langsam mit Olefinen reagieren, bleibt die Reaktion der reaktiveren Organomagnesiumverbindungen mit Äthylen, Styrol bzw. 1-Alken auf der ersten Stufe nach Einschlebung einer C=C-Bindung in die Metall-C-Bindung stehen. Die Reaktivität der Olefine steigt in der Reihe:



an. Die Additionsrichtung an  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  hängt ausser vom Metall überwiegend von den Substituenten am angreifenden C-Atom der metallorganischen Verbindung und dem Rest R ab. Das Verhältnis von Metall-an-C-1- zu Metall-an-C-2-Addition korreliert bei einem bestimmten Olefin mit der Summe der polaren Taft-Konstanten  $\sigma^*$  der Substituenten [6]. Bei Zinkverbindungen des Typs  $\text{XZn-R}$  liess sich nachweisen, dass die Additionsrichtung der Zn-R-Bindung auch noch durch den elektronischen Effekt des Substituenten X und durch das Lösungsmittel beeinflusst wird. Organomagnesiumhalogenide, insbesondere 2-Alkenylmagnesiumhalogenide, addieren sich an Butadien sehr regio-selektiv so, dass durch  $\text{M} \rightarrow \text{C-2-Addition}$  eine neue Allylmagnesiumverbindung entsteht. Es hängt jetzt von der Reaktivität der Ausgangsverbindung und vom Verhältnis Organomagnesium zu Butadien ab, ob ein oder zwei Moleküle Butadien in die Mg-C-Bindung eingeschoben werden [3]. Das primär gebildete offenkettige 1:2-Reaktionsprodukt geht durch rasche intramolekulare Cyclisierung in ein Divinylcyclohexylmagnesium über [3], in dem Mg an ein primäres C-Atom gebunden ist und mit Butadien nicht weiterreagiert. Bei Isopren addiert sich Organomagnesium praktisch ausschliesslich an die nicht substituierte Doppelbindung mit dem Metall an C-Atom 3.

Bei Gegenwart geringer Mengen von Nickel(II)verbindungen (Nickelacetylacetonat, Nickeläthylat,  $\pi$ -Allylnickelacetylacetonat usw.) verläuft die Reaktion von 2-Butenylmagnesium mit Butadien oder von 3-Methyl-2-butenylmagnesium mit Isopren in einer katalytischen Variante so, dass entweder aus zwei Butadien 5-Methyl-1.3.6-heptatrien bzw. aus zwei Isopren 2.5.5-Trimethyl-1.3.6-heptatrien oder aus drei Butadienmolekülen 1-exo-Methylen-2-methyl-4.6-divinylcyclohexan gebildet werden. Die Einschlebung einer C=C-Bindung in die Metall-C-Bindung wird durch Nickelverbindungen weder in der Geschwindigkeit noch in der Regioselektivität beeinflusst. Nickel katalysiert über eine intermediär gebildete  $\pi$ -Allylnickel-Spezies die Verdrängung des Triens bzw. des exo-Methylen-cyclohexans aus dem metallorganischen 1:1- bzw. 1:2-Addukt mit Hilfe des Butadiens oder Isoprens.

#### Literatur

- 1 K. Ziegler et al.: Liebigs Ann. Chem. 473 (1929) 14.
- 2 K. Ziegler et al.: Liebigs Ann. Chem. 629 (1960) 121.
- 3 H. Lehmkuhl et al.: Liebigs Ann. Chem. 1975, 103, 119.
- 4 K. Ziegler et al.: Liebigs Ann. Chem. 629 (1960) 53.
- 5 H. Lehmkuhl und D. Reinehr: J. Organometal. Chem. 25 (1970) C47.
- 6 H. Lehmkuhl et al.: Liebigs Ann. Chem. 1975, 1176.

R. F. Heck (University of Delaware, Newark, Delaware 19711, USA)

#### Synthetic Application of Homogeneous Catalysis: Present and Future Prospects

New reactions of organic compounds with metal complexes are appearing with increasing frequency. The majority of these occur homogeneously with transition metal complexes. Most of the reactions are only of academic interest, but occasionally useful organic syntheses are found and very rarely reactions of significant economic importance are discovered. It was in chemical industry where much of the early research on the catalytic chem-

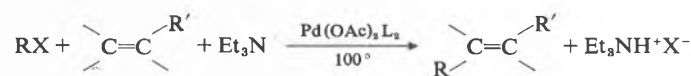
istry of transition metal complexes was carried out. Two important homogeneous catalytic processes discovered in the late thirties and early forties which are still in use are the hydroformylation reaction and the acrylate synthesis. In more recent times a succession of important reactions of this type have appeared: an acetaldehyde synthesis from ethylene and oxygen, the 1,4-hexadiene preparation from ethylene and butadiene, preparation of ethylene-propylene-diene rubber, cyclododecatriene from butadiene, propylene oxide, L-Dopa, acetic acid from methanol, adiponitrile from butadiene and hydrogen cyanide, and olefin disproportionation just to name the better known examples. With each new commercial development interest in organotransition metal chemistry has increased. Currently, academic laboratories, as well as industrial organizations, are deeply involved in this area of chemistry.

In my view, current research in homogeneous catalysis with transition metal complexes falls mainly into seven categories.

1. Empirical searches for new organic transformations.
2. Systematic attempts to improve selectivity and stereospecificity of known reactions.
3. Studies of reaction mechanisms.
4. Attempts to carry out enantioselective syntheses with chiral ligands.
5. Investigations of the chemistry of new organometallic structures.
6. Studies on applications of polymer-bound («homogeneous») catalyst in organic syntheses.
7. Efforts to prepare various transition metal clusters, looking at the chemistry of these compounds and comparing them with heterogeneous catalysts.

In the brief time available, the research going on in these areas can only be exemplified. The choice of examples to use is difficult. To avoid the problem of selection in the first three instances I have chosen examples investigated in my own laboratory.

Much of the excitement with organotransition metal chemistry is due to the fact that the chemistry of these complexes is generally very different from that of the non-transition metal organometallics and new organic transformations often occur which are not possible as easily by means of previously known reactions. The palladium catalyzed vinylic substitution reaction with organic halides is one of these reactions.



R = aryl, heterocyclic, vinylic, or benzylic group  
X = Br or I  
R' = an organic group  
L = a ligand

Some frequently observed advantages and conveniences of transition metal catalyzed reactions occur in this example. The reaction occurs under mild conditions (100°) and it is not effected by small amounts of air or water. A very wide range of functional groups can be present in the reactants and they are unaffected by the reaction. The reaction is regio- and stereospecific. Major disadvantages are the relatively high cost of the catalyst and the need to use organic bromides or iodides rather than chlorides.

This reaction also provides good examples of the results sought from the research carried out in the second category. Both the selectivity to formation of the desired product and stereospecificity of the product in several instances can be very significantly influenced by the ligands present in the complex and by the reaction conditions. In the formation of conjugated dienes by the palladium catalyzed reaction of substituted vinylic halides with olefins, for example, the stereochemistry of the reaction depends upon the triarylphosphine and olefin concentrations. Increasing both concentrations improves the yield of diene with retained configuration about the group from the vinylic halide. An explanation of the effect of these reagents is found from studying the

mechanism of the reaction—category 3 of the major current areas of research in homogeneous catalysis. The reaction mechanism appears to involve initially a reduction of the palladium(II) complex added by the alkene to form a palladium(O) complex. The last complex then reacts with the organic halide to form  $\text{RPdL}_2\text{X}$ . This species now adds to the olefinic double bond. A final elimination of  $\text{HPdLX}$  via a pi complex gives the substituted olefin. However, if the  $\text{HPdLX}$  in the pi-complex adds back again to the olefin in the reverse manner and elimination occurs again, an isomerized olefin will be formed. Addition of a higher concentration of triarylphosphine or olefin, however, causes displacement of the olefin from the pi complex and prevents the isomerization. The catalytic cycle is completed by removal of hydrogen halide from the  $\text{HPdLX}$  with a tertiary amine with formation of  $\text{PdL}_2$ , which with  $\text{RX}$ , will reform  $\text{RPdL}_2\text{X}$ . The vinyl halide-olefin reaction has possible practical application in the preparation of chrysanthemum mono- and dicarboxylic acids from readily available materials.

Related reactions occur between organopalladium compounds and carbon monoxide where catalytic syntheses of esters, amides and aldehydes from organic halides have been achieved. The mechanism of the carbonylation reaction of organopalladium and -platinum complexes has been studied in considerable detail. Relatively little is known about how varying ligands in a complex effects the chemistry of the complex. Once the mechanism is known the influence of ligands on the various steps involved in the reaction may be determined. Of practical importance is the reaction rate. Can we find ligands that will greatly accelerate the reaction so that catalyst costs or disposal problems will become insignificant? Information is being collected, but much more needs to be done. Organometallic reactions are often considerably more complex in mechanism than are most organic reactions. Category 4 of current research areas of homogeneous catalysis is concerned with enantioselective syntheses. The synthesis of optically pure amino acids by such reactions is one current goal. A classic example of a commercially successful enantioselective synthesis is the formation of L-Dopa by the homogeneous hydrogenation of 3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-acylamidoacrylic acids with chiral rhodium-organo-phosphine complexes.

The fifth area involves studies of the chemistry of new kinds of complexes. A few such new types of complexes under study include those containing metal coordinated carbenes and carbynes, pi-nitrogen- and oxygen metal complexes, complexes with multiple metal-metal bonds and highly coordinately unsaturated species generated at low or moderate temperatures.

Studies with polymer-bound (homogeneous) catalysts have centered about demonstrating advantages of these materials over truly homogeneous and possibly heterogeneous catalysts which bring about the same reaction. Improved ease of catalyst recovery is an obvious advantage over homogeneous systems but more obscure effects are also being observed. It is possible to selectively react small molecules in the presence of large ones if the polymer pore size is controlled. Two or more catalysts which are incompatible homogeneously could be present when polymer bound and two or more sequential or simultaneous reactions then can be done in the same reaction mixture. Highly reactive complexes that could not be obtained in a pure state can exist when the molecules are separated by a polymeric matrix. Thus, opportunities exist for producing new chemistry with polymer supported catalysts.

The final area of research is with metal cluster complexes. That is, complexes where two or more metal atoms are bonded directly to one another. This area could have been listed under category 5, but it is becoming of considerable interest recently and it deserves treatment as a separate area. One objective of this research is to produce soluble catalysts which perform the reactions of heterogeneous catalysts. Some heterogeneously catalyzed reactions can be done with homogeneous mononuclear catalysts, but there are many reactions which cannot. It is believed that at least some of these can be carried out homogeneously with metal cluster

complexes. If so, there is a good chance that more active catalysts may be found. There is also the hope that organometallic clusters will undergo unexpected reactions and produce useful new chemistry.

Several more areas of current interest which may develop substantially in the near future could be added to the list. For example, studies of ways to convert CO and hydrogen homogeneously into specific organic compounds is an old problem, but it is becoming important again because of expected petroleum shortages in a few years. Activation of C—H groups homogeneously in order to functionalize hydrocarbons in high yield is of great interest, but success has been very limited so far. The application of metallic catalysts to the direct conversion of sunlight into energy such as hydrogen and oxygen from water has recently been reported. While there are apparently some difficulties in repeating the initial report it is potentially a very important area for applications of homogeneous catalysts.

Future prospects in homogeneous catalysis appear numerous. It seems that the use of homogeneous catalysts in organic syntheses will continue to increase at least for some years. The field is still young and very much more chemistry remains to be investigated. I expect for at least the near future that research will continue largely along the lines that I have indicated with new areas appearing from time to time as new discoveries are made.

*G. C. Bond* (Brunel University, Department of Industrial Chemistry, Uxbridge, Middlesex, England)

#### Connections between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis

##### *Some practical considerations*

Homogeneously catalysed reactions proceed in one phase (normally the liquid phase) in which the catalyst is molecularly dispersed: every unit of catalyst is thus potentially available for reaction. With heterogeneously catalysed reactions, the catalyst is usually a solid and the reactants either gaseous or liquid (or in solution): its activity will depend on the state of the dispersion of the active phase, but the fraction of atoms at the surface is rarely more than one-half of the total number. Homogeneous catalysts naturally remain in suspension without help, but heterogeneous catalysts will in general settle out of a liquid medium unless continuously stirred or agitated.

A further problem which arises with both systems is that, if the reactants are gaseous and a liquid phase is also present, the overall rate may easily become limited by their dissolution and subsequent diffusion to the catalyst: the reaction is then said to be mass-transport limited, and the catalyst is used to less than its theoretical efficiency. The symptoms of mass-transport limitation are well-known (but not always to those using catalysts in industry): they include (i) dependence of the rate of reaction on the degree of agitation of the system, and on the gas pressure, (ii) a non-linear dependence of rate on catalyst concentration, and (iii) a rather low temperature coefficient.

A number of novel approaches to curing this problem as it applies to homogeneous systems have been explored. A solution of the active complex in a solvent of suitably low volatility may be supported on a porous solid and used in the manner of a heterogeneous catalyst with gaseous reactants. The complex itself may be grafted on to a solid support containing either groups which coordinate to the metal atom (e.g.  $\text{PR}_3$  groups) or groups which chemically link the complex to a conventional support (e.g. P—C—Si links). Such supported complexes can be used suspended in a liquid medium, and their use for hydroformylation has been tried.

In spite of their great promise, homogeneously catalysed reactions do not find wide application in major industrial processes. A severe limitation to their usefulness is the difficulty of separating the products from the reaction medium unless they are gaseous or readily removed by evaporation. The hydroformylation of olefins constitutes one such example, and another, less widely known, is the Halcon process for the production of propylene oxide. This

may be operated in two modes, one of which gives tert-butanol as a second product, and a second which gives  $\alpha$ -phenylethanol and hence, on dehydration, styrene. The key reactions are the following:

- (1)  $t\text{BuH} + \text{O}_2 \rightarrow t\text{BuOOH}$   
 $t\text{BuOOH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + t\text{BuOH}$
- (2)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OOH})\text{CH}_3$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OOH})\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

The patent literature claims a wide variety of Mo, W and Ti compounds as catalysts for the oxygen-transfer steps.

#### *The descriptive chemistry of homogeneous and heterogeneous catalysis*

There are many formal similarities between the phenomena of homogeneous and heterogeneous catalysis. A simple but important example is provided by acid-base catalysis, well-known to occur in solution by specific or general mechanisms. This chemistry can be translated to the heterogeneous mode by using, for example, either amorphous or crystalline aluminosilicates (zeolites), or supported acids ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) or ion-exchange resins. Analogies also exist in oxidation reactions. In Wacker chemistry, oxidation of ethylene coordinated to  $\text{Pd}^{\text{II}}$  takes place by nucleophilic attack of  $\text{OH}^-$ , and the one-step synthesis of vinyl acetate occurs by a similar mechanism involving  $\text{OAc}^-$ . Both reactions can also be catalysed by heterogeneous Pd catalysts. The most successful heterogeneous oxidation by a metal catalyst is the Ag-catalysed oxidation of ethylene to ethylene oxide, by an oxygen insertion reaction which resembles that described above for propylene oxide. Allylic mechanisms feature commonly with binary oxide catalysts (e.g. propylene to acrolein,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ , catalysed by bismuth molybdate), but less commonly in homogeneous systems: the  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -catalysed oxidation of propylene yields acetone, probably because the coordinated olefin alone is reactive, and allylic species if present are too stable to undergo change.

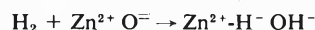
The analogies extend into the fields of hydrogen activation and hydrogenation. There are three distinguishable mechanisms for the activation of hydrogen by metal complexes, viz.

- (a) homolytic fission with a coordinatively unsaturated complex, e.g.  
 $\text{H}_2 + [\text{2Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-} \rightarrow 2[\text{HCo}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$
- (b) oxidative addition, e.g.  
 $\text{H}_2 + \text{Rh}^{\text{I}}\text{ClP}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{Rh}^{\text{III}}\text{ClP}_3 \quad (P = \text{PR}_3)$
- (c) heterolytic dissociation, e.g.  
 $\text{H}_2 + \text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_3^{3-} \rightarrow \text{HRu}^{\text{II}}\text{Cl}_3^{3-} + \text{HCl}$

The first mechanism models the dissociative chemisorption of hydrogen on the surface of a transition metal, i.e.



The second mechanism finds no analogy in chemisorption, but the heterolytic process also occurs when hydrogen adsorbs on the surface of an oxide, e.g.



Thus when hydrogen approaches a highly polar situation ( $\text{Ru}-\text{Cl}$ ,  $\text{Zn}-\text{O}$ ), it reacts in a heterolytic manner.

Olefin hydrogenation occurs most easily by intramolecular cis-ligand transfer within a dihydro-olefin complex, but it is unlikely that this finds any counterpart in heterogeneous systems.

It is rather surprising that the same elements are broadly active both heterogeneously and homogeneously: thus Rh metal and  $\text{Rh}^{\text{I}}$  complexes are active in hydrogenation, and Pd metal and  $\text{Pd}^{\text{II}}$  complexes are effective in selective oxidation. The surprising aspect of this is that the oxidation state of the element is not of overwhelming importance in determining catalytic activity.

#### *Comparison of the active sites in homogeneous and heterogeneous catalysts*

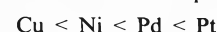
It is now quite certain that a single metal atom or ion in a complex

is capable of performing catalytic acts, although two or three coordination positions must be available, if necessary by displacement of solvent. Because the number of such positions in any one complex is limited, there can be only one form of coordinated reactant; and because a multifunctional molecule is unlikely to interact with two complexes at once, selectivity in the preferred reaction is automatic.

In contrast to this, the number of «coordination positions» in atoms at the surface of a metal catalyst is smaller since the «ligands» (i.e. other adjacent atoms) cannot be displaced; and the reactant molecule is thus obliged to interact with two or more metal atoms, and may indeed interact at several different functional groups. The situation is simplified if a partially poisoned catalyst is used, for example, partially sulphided Ni or the Lindlar catalyst (Pd poisoned by Pb and quinoline). Here the reactive sites are isolated from each other by the adsorbed poison, and their behaviour more closely imitates that of complexes.

Either kind of catalysis requires one or both of the reactants to be «activated» by adsorption or coordination. For homonuclear diatomic molecules, the position is straightforward, since they are either dissociated or not. With more complex molecules, various degrees of activation are possible, and indeed with unsaturated hydrocarbons «over-activation» (i.e. a too extensive decomposition) can occur. Part of the success of homogeneous catalysts lies in their inability to produce over-activation; part of the art of choosing the best heterogeneous catalyst lies in selecting the one which gives just the right degree of activation.

This point may be developed in greater detail, taking simple unsaturated hydrocarbons as examples. The nature of bonding of molecules containing  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  and  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  bonds to metal atoms is well-understood, and the detailed geometry of the coordinated molecules is known from X-ray structure determinations. With  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_3\text{H}_4$  (allene), the coordinated double bond is longer than in the free molecule and the molecule becomes non-planar or bent. Ugo [1] has noted similarities between these structures and those of the first electronically excited states of the free molecules. Structural information on the structures of these molecules chemisorbed on single crystal surfaces of metals is now becoming available, although it is of a somewhat indirect nature. With  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$ , the distortion increases in the sequence



so that the structure of  $\text{C}_2\text{H}_4$  on Pt (111) closely resembles that of ethane.

There are thus already close connections between the structures of coordinated and chemisorbed molecules, and it is on the basis of extending comparison to their reactivities in catalytic systems that the connections between homogeneous and heterogeneous catalysis will eventually be established.

#### *Reference*

- 1 R. Ugo: Plenary Lecture, Proceedings 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, Fla., 1972.

K.H. Johnson (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA)

#### **Heterogeneous Catalysis**

##### *I. Electronic Structures of Transition- and Noble-Metal Clusters of Catalytic Importance*

The electronic structures of small copper, nickel, palladium, and platinum clusters having simple-cubic and cubo-octahedral geometries have been calculated, using the SCF-X $\alpha$ -SW approach to molecular-orbital (MO) theory [1]. As the cluster size and coordination number are increased, the MO results show increasing similarity to the electronic structures of the corresponding crystalline metals, with the results for 13-atom cubo-octahedral clusters exhibiting all the main features of the bulk band structures, e.g., overlap of the «d-band» by the «s,p-band», a sharp peak in

the density of states around the Fermi level in the cases of Ni, Pd, and Pt, increasing d-band width through the series Cu, Ni, Pd, and Pt, and spin polarization of the levels in the case of Ni. The calculated ionization potentials decrease gradually with increasing cluster size and for the 13-atom cubo-octahedral clusters are approximately 2 eV greater than the corresponding average bulk work functions. Localized d-electron states, split off from the top and bottom of the manifold of closely spaced d-levels, are also observed for the cubo-octahedral transition-metal clusters. These states have no counterparts in the bulk band structures but arise because of the finite cluster size and presence of the cluster "surface". They appear to be cluster analogs of the "surface states" postulated for crystalline transition metals and probably play an important role in the chemisorption and catalytic activities of small metal aggregates of the type utilized as the active centers of heterogeneous catalysts.

## II. Electronic Structures of Bimetallic Clusters of Catalytic Importance

The electronic structures of bimetallic clusters are important to the fundamental understanding of alloy surfaces, bimetallic cluster catalysts, and the local electronic and magnetic properties of dilute alloys. Preliminary results have been obtained for the electronic structures of small Cu-Ni and Cu-Fe clusters, using the SCF-X $\alpha$ -SW method [2]. The results have been compared with recent SCF-X $\alpha$ -SW studies of elemental Cu, Ni and Fe clusters (see Section I) and have been related to local densities of states for the corresponding dilute alloys. For the example of Cu-Ni clusters in the dilute Ni limit, the results show the onset of significant Ni d-orbital hybridization with delocalized Cu s,p-like orbitals at the Fermi energy, analogous to the virtual bound d-orbital states at the Fermi level postulated by Friedel for dilute Ni impurities in bulk copper. Local densities of states, generated from the discrete orbital energies of the Cu-Ni clusters, are in good agreement with photoelectron spectra measured for bulk Cu-Ni alloys in the Cu-rich limit by Spicer and co-workers. For the case of Cu-Fe clusters in the dilute Fe limit, the SCF-X $\alpha$ -SW studies indicate the presence of Fe d-orbitals (of  $t_{2g}$  and  $e_g$  symmetries) between the Cu d-band and Fermi level, which are antibonding with respect to the d-orbitals of the surrounding Cu atoms. The magnetic spin polarization and ligand-field splitting of these orbitals are consistent with recent experimental studies of the local magnetic moments and crystal-field effects associated with dilute Fe impurities in bulk copper. Since dilute Fe impurities in bulk copper constitute a Kondo system, these results suggest that a consideration of the chemical bonding (or antibonding) effects of the local environment of the impurities is essential to the understanding of the Kondo effect.

## III. Electronic Structures of Transition-Metal Coordination Complexes of Catalytic Importance

SCF-X $\alpha$  electronic-structure studies have been completed for two classes of transition-metal coordination complexes of catalytic importance: (1) titanium-olefin complexes [e.g.,  $\text{TiCl}_5(\text{C}_2\text{H}_4)^{2-}$ ] which are models for surface reaction intermediates involved in the heterogeneous catalysis of olefin polymerization by  $\text{TiCl}_3$  crystals (Ziegler-Natta catalysis) [3]; (2) platinum-dihydride, platinum-acetylene, and platinum-olefin complexes [e.g.,  $\text{L}_2\text{PtH}_2$ ,  $\text{L}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_2)$ , and  $\text{L}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3$  or  $\text{Pt}_n$ ] which are prototypes of reaction intermediates involved in the homogeneous catalysis of acetylene hydrogenation by coordinatively unsaturated platinum complexes and in the heterogeneous catalysis of acetylene hydrogenation at low-coordination sites on platinum surfaces and clusters [4].

Results for the first class of complexes suggest that the presence of the electron-withdrawing chlorine ligands around each titanium atom significantly influences the net chemisorptive binding of the olefin to  $\text{TiCl}_3$ , as compared with chemisorption on the pure metal, by allowing the titanium atom to attain a formal valence state of +3 and electron configuration  $3d^1$ , the latter orbital being

responsible for metal-olefin d- $\pi^*$  backbonding. Results for the second class of complexes suggest that the primarily covalent interaction of the electron-donor ligands (L) with the coordinatively unsaturated Pt site leads to a significant reduction in the energy and effective electronegativity of the highest occupied d-orbital, thereby enhancing symmetry-conserving overlap of and electron flow from the latter orbital into the unoccupied antibonding  $\sigma_u$  orbital of  $\text{H}_2$  and thus promoting the dissociation and reactivity of hydrogen with acetylene. The latter results offer a novel explanation of why low-coordination sites (e.g., "steps") on platinum surfaces and particles can act as centers for the dissociation and heterogeneous catalytic reactivity of molecular hydrogen, while providing an explanation of the well established homogeneous reactivity of coordinatively unsaturated platinum complexes.

## IV. Spin-Orbital Electronegativity and Catalytic Activity

Significant progress has been made in developing a quantitative molecular-orbital theory of surface reactivity [5]. Our approach is based on the concept of "spin-orbital electronegativity", defined by SCF-X $\alpha$  spin-orbital energy eigenvalues for representative surface clusters and coordination complexes, in conjunction with orbital-symmetry rules similar to those originally developed for organic chemistry by Woodward and Hoffman and Fukui. Where a concerted reaction is forbidden to occur in the gas phase by orbital-symmetry constraints, a surface can catalyze the reaction by providing a "pathway" for electrons to flow between the reactants, e.g., via spatially directed d-orbitals in the case of a transition-metal surface. Differences between the spin-orbital electronegativities of the surface and reactants, as represented by the relative positions of SCF-X $\alpha$  electronic energy levels for the representative clusters and reactants, are a measure of potential electron flow between these components. The density of surface spin-orbital states having significant overlap with the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals of the reactants, especially in the vicinity of the Fermi energy, is also a determining factor in surface reactivity. Several applications of these concepts are in progress, including studies of: (1) the reactivity of iron surfaces with respect to dissociative nitrogen chemisorption and formation of surface nitride; (2) the early stages of the oxidation of transition-metal surfaces; (3) the activation of carbon monoxide oxidation by transition-metal oxides; (4) the chemisorption and reactivity of acetylene on platinum surfaces; and (5) the dissociative interaction of hydrogen with transition-metal surfaces.

## V. Interaction of Hydrogen with Catalytic Transition-Metal Aggregates

The dissociative chemisorption and absorption of hydrogen by clusters of atoms representing the surfaces, interstitial sites, and small aggregates of catalytically active transition metals have been studied theoretically, using the nonrelativistic and relativistic versions of the SCF-X $\alpha$ -SW method in conjunction with the concept of spin-orbital electronegativity described in Section IV [6]. Results for hydrogen interacting with small clusters of the Group-VIII transition metals, nickel, palladium, and platinum, indicate a splitting off of hydrogen bonding levels from the bottom of the d-bands, the bonding orbitals being the result of strong overlap between s,p,d-hybridized metal orbitals and the hydrogen 1s orbital. For the case of nickel, the 4s-like orbital component dominates the bonding with hydrogen, whereas the d-orbitals are dominant for palladium and platinum. These results are in agreement with recent interpretations of photoelectron spectra for hydrogen chemisorbed on and absorbed in such metals. They are also consistent with the close similarity of palladium and platinum, as compared with nickel, in regard to catalytic reactions involving hydrogen. The participation of various orbital components in the metal-hydrogen bonding can be understood fairly simply in terms of the relative values of the cluster orbital electronegativities for nickel, palladium, and platinum in relation to the hydrogen 1s orbital electronegativity. The results under-

score the danger of making general statements about the dominance of s-orbital interactions over d-orbital interactions in hydrogen chemisorption and catalytic activity exclusively on the basis of theoretical studies of first-row transition metals, as has recently been done by some workers in the published literature. The almost perfect matching of the cluster d-orbital electro-negativities of palladium to the hydrogen 1s orbital electronegativity suggests purely covalent Pd(4d)-H(1s) bonding. The strength of a heteronuclear chemical bond (as described by Pauling) can be viewed as having both covalent and ionic components in general. Moreover, the solubility of an impurity in a metal generally decreases with increasing electronegativity difference between solvent and solute (as originally described by Hume-Rothery), other factors such as size factor being taken into consideration. Thus the minimization of electronegativity difference and ionic contributions in the bonding of hydrogen to palladium aggregates is consistent with the high solubility of hydrogen in this metal. It is also consistent with criteria based on moderate metal-adsorbate bond strength for the generally higher catalytic activity of palladium for reactions involving hydrogen, relative to the activity of nickel.

#### VI. *Electronic Structure, Magnetism, and Catalytic Activity of Iron*

Spin-unrestricted SCF-X $\alpha$ -SW electronic-structure calculations have been carried out for small iron clusters, as a first step toward understanding the active centers of heterogeneous iron catalysts [7]. Results for 9-atom and 15-atom clusters having bcc geometry indicate magnetic spin polarization and ligand-field splittings of the manifold of cluster d-orbitals, which may be compared with the spin-polarized band-structure description of ferro-magnetic crystalline iron. The local magnetism of iron clusters may be key to the activation of N<sub>2</sub> dissociation, the precursor to iron-catalyzed ammonia synthesis. In particular, the spin polarization yields a high density of minority-spin cluster d-orbitals at relatively high energies where the corresponding orbital electronegativities, symmetries, and spatial overlaps of the d-orbitals and N<sub>2</sub>  $\pi^*$  acceptor orbitals are ideally matched, thereby promoting N<sub>2</sub> dissociation. These studies have been closely coordinated with concurrent SCF-X $\alpha$ -SW studies of analogues for the 4-Fe active centers of iron-sulfur proteins which are believed to act as electron-transfer agents in the biological fixation of nitrogen (see Section VIII).

#### VII. *Effects of the Supporting Environment on the Electronic Structures and Catalytic Activities of Metal Clusters*

When utilized as the active centers of a heterogeneous catalyst, metal clusters are usually supported on a porous refractory oxide material such as silica or alumina. If the sensitivity of a catalytic reaction cannot be explained solely in terms of the geometrical or electronic structures of the clusters themselves, then it is possible that the supporting environment itself may be involved. For example, Dalla Betta and Boudart have observed that clusters of fewer than six platinum atoms supported in the supercages of a Y-zeolite containing multivalent cations exhibit a catalytic activity per Pt atom which is enhanced by a factor of five over that of other platinum catalysts for the hydrogenation of ethylene, a reaction that is normally structure-insensitive. They also chemisorb less oxygen than larger unsupported platinum crystallites. These properties have been attributed to electron transfer from the platinum clusters to the zeolite support and to electric fields induced by the presence of the multivalent cations. To test these ideas, one may construct quantitative theoretical models for the effects of supporting environments on the electronic structures of small metal clusters using the SCF-X $\alpha$ -SW method [8]. In considering a small platinum cluster supported in Y-zeolite, the cluster is embedded in a local molecular environment simulating the supercage of the zeolite, and SCF-X $\alpha$ -SW calculations are carried out for the composite system. The amount of effective charge transfer between the metal cluster and zeolitic framework

can then be determined from a comparison of the electronic structures of the composite system and an isolated cluster. The effects of multivalent cations (e.g., Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) in the Y-zeolite are also within the scope of this model. Preliminary work suggests that an effect of electron transfer from a metal cluster to its supporting environment along with the intrinsically small cluster size is to increase the effective work function and electron affinity of the cluster, thereby promoting its interaction with nucleophilic adsorbates but diminishing its interaction with electrophilic adsorbates.

#### VIII. *Electronic Structures of the Active Centers of Biocatalytic Iron-Sulfur Proteins*

Somewhat related to the issue of metal-support interactions is the nature of the electronic structure of 4-Fe active sites in ferredoxin and "high-potential" proteins which are important as electron-transfer agents in biological processes, e.g., the fixation of nitrogen by soil bacteria. The active site, an Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S-Cys)<sub>4</sub> cluster, consists of an approximately cubic array of iron and sulfur atoms on alternate vertices, with four outer sulfur atoms attaching the cluster to the surrounding protein via cysteinyl groups. The sulfur atoms may be viewed as providing a "support" for the Fe<sub>4</sub> cluster, and therefore possible analogies with the effects described in the preceding section are obvious. The results of SCF-X $\alpha$ -SW calculations for the electronic structure of [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, an analogue of oxidized ferredoxin and reduced high-potential proteins first synthesized by R. H. Holm, in which methyl groups have been substituted for the cysteinyl moieties, suggest significant delocalization of the Fe<sub>4</sub> orbitals onto the surrounding sulfur ligands, with each iron site in an effective Fe<sup>+2.5</sup> valence state [9]. The distorted cubane geometry of the active centers of oxidized ferredoxin, the reduced high-potential proteins, and their analogues are explained in terms of the Jahn-Teller instability of the cubic (T<sub>d</sub>) symmetry, and spin-orbital occupancy in the lower (D<sub>2d</sub>) symmetry is consistent with measured temperature-dependent paramagnetism. Calculations of properties such as Mössbauer isomer shift, quadrupole splitting, and magnetic susceptibility for [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> and other oxidation states of ferredoxin, using the SCF-X $\alpha$ -SW properties computer program recently developed by Case and Karplus at Harvard, are in progress. The present theoretical studies of 4-Fe iron-sulfur proteins are being closely coordinated with SCF-X $\alpha$ -SW calculations for 1-Fe and 2-Fe iron-sulfur proteins (e.g., rubredoxin) currently being carried out by J. G. Norman, Jr.

#### References

- 1 R. P. Messmer, S. K. Knudson, K. H. Johnson, J. B. Diamond and C. Y. Yang: *Phys. Rev. B* 13 (1976) 1396.
- 2 D. Vvedensky: Ph.D. Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts (in progress); D. Vvedensky and K. H. Johnson (to be published).
- 3 N. Rösch and K. H. Johnson: *J. Molec. Catal.* 1 (1975/76) 395.
- 4 A. Balazs: Ph.D. Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts (in progress); A. Balazs and K. H. Johnson (to be published).
- 5 K. H. Johnson: *Int. J. Quantum Chem.* 11S (in press).
- 6 R. P. Messmer, D. R. Salahub, K. H. Johnson and C. Y. Yang: *Chem. Phys. Lett.* (submitted for publication).
- 7 C. Y. Yang: Ph.D. Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts (June, 1977); C. Y. Yang and K. H. Johnson (to be published).
- 8 H. Kolari and K. H. Johnson (to be published).
- 9 C. Y. Yang, K. H. Johnson, R. H. Holm and J. G. Norman, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6596.

# Praxis, Technik

## Die gravimetrische Ammoniakanalyse mit Nessler's Reagenz und ihre Anwendung zur quantitativen Analyse der Harnstoffschmelze

W. Durisch\* und A. Buck\*\*

Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich



W. Durisch



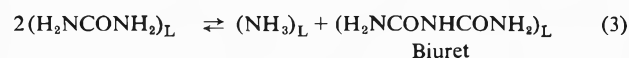
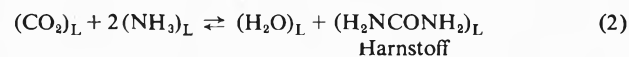
A. Buck

### Abstract

Experiments with aqueous solutions of different ammonium salts showed that *Nessler's* reagent (Merck Art.9028) can be used as precipitating agent for the gravimetric analysis of ammonium nitrogen. Per mmole of ammonium nitrogen 753.4 mg of precipitation are obtained. For the complete precipitation at least 120 ml of reagent are required per mmole of ammonium nitrogen. Applying this analysis method to the quantitative analysis of the urea synthesis melt the fact is used that only the ammonium radical of ammonium carbamate is Nesslerized. A sampling procedure for the synthesis melt is described. Results are given at 170°C, a charge density of 0.53 g/cm<sup>3</sup> at  $L = 2$  and  $W = 0$ .

### 1. Einleitung

Zum Studium der Thermodynamik der Harnstoffsynthese aus Kohlendioxid und Ammoniak, insbesondere zur Vorausberechnung der simultanen, chemischen Gleichgewichte in der Harnstoffschmelze, werden die Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktionen benötigt:



\* Dipl. Masch.-Ing. W. Durisch, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

\*\* Professor A. Buck, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Eine exakte thermodynamische Berechnung dieser Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur, vom Druck und von der Zusammensetzung der Harnstoffschmelze ist zur Zeit nicht möglich, da die dazu erforderlichen thermochemischen Daten der Reaktionsteilnehmer (Standard-Bildungsenthalpien, absolute Entropien im thermochemischen Standardzustand, Molwärmen im idealen Gaszustand) [1, ..., 7] nur unvollständig bekannt und zum Teil unzuverlässig sind. Aber nicht nur das Fehlen thermochemischer Daten verunmöglicht die Berechnung; auch die in der Literatur vorfindlichen  $p$ ,  $v$ ,  $T$ ,  $x$ -Daten [8, ..., 14] – im fluiden Zustandsgebiet des betrachteten chemisch reagierenden Systems – reichen nicht aus zur Ermittlung der für diese Berechnung erforderlichen Fugazitätskoeffizienten. Die Biuretbildung aus Harnstoff haben *Kaasenbrood et al.* [15] experimentell untersucht. Aus ihren Ergebnissen lässt sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (3) im Temperaturbereich 120 bis 160°C abschätzen. Ähnliche Zahlenwerte für diese Gleichgewichtskonstante erhält man nach einer empirischen Gleichung von *Otsuka* [16]. Diese dürfen jedoch nicht ohne weiteres verwendet werden bei der Berechnung der chemischen Gleichgewichte in der Harnstoffschmelze, denn die Harnstoffschmelze enthält neben Harnstoff, Biuret und Ammoniak noch Ammoniumcarbaminat und Kohlendioxid. Eine empirische Gleichung für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (2) findet man in der Dissertation von *Lemkowitz* [17]. Dort wird auch ein Weg aufgezeigt, wie aus dieser Gleichgewichtskonstante und der von *Mavrovic* [18] veröffentlichten Umsatz-Formel die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1) näherungsweise berechnet werden kann. Die unbefriedigenden Kenntnisse über die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (1) und (3) haben uns veranlasst, eine experimentelle Methode zu entwickeln zur Ermittlung der für das Studium neuer Harnstoffverfahren wichtigen Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (1) bis (3). Sie beruht auf der quantitativen, chemischen Analyse der Harnstoffschmelze. Zusätzlich zu den bekannten Analysenmethoden für Harnstoff [19] und Biuret [20] sowie zur CHN-Elementaranalyse war es erforderlich, eine neue Ammoniak-Analysenmethode auszuarbeiten.

## 2. Die Analysenmethode

Tropft man 1 ml wässrige ca. 1-m Ammoniaklösung oder 1 ml einer wässrigen 1-m Lösung eines Ammoniumsalzes (z.B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) zu 120 ml umgerührtem *Nesslers* Reagenz (Merck Art. 9028), so entsteht augenblicklich ein grobflockiger, brauner Niederschlag. Die Filtration dieser Suspension ergibt ein klares Filtrat, das bei Zugabe von *Nessler*-Reagenz keinen Niederschlag mehr bildet. Diese Versuche lassen vermuten, dass das von *Nessler* [21] entwickelte Reagenz geeignet sein könnte zur gravimetrischen Analyse des in wässrigen Lösungen enthaltenen freien und in Ammoniumsalzen gebundenen Ammoniaks. In der bisherigen Literatur [21, ..., 28] ist nur die kolorimetrische und photometrische Bestimmung äusserst kleiner Ammoniakmengen mit *Nesslers* Reagenz beschrieben worden, mit Ausnahme einer einzigen Arbeit von *Weber* [29], in der der Niederschlag mit Salpetersäure zersetzt und nach Zugabe von Silbernitratlösung mit Ammoniumrhodanid titriert wird. Zur Überprüfung obiger Vermutung führten wir zunächst Versuchsreihen mit 1/5-m wässriger Ammoniumchloridlösung durch. Zu vorgegebenen Volumina *Nessler*-Reagenz, die mit einem Magnetrührer umgerührt wurden, tropfte man mit einer Mikrobürette (Ablesbarkeit 0.01 ml) Ammoniumchloridlösung hinzu und filtrierte die dabei entstandene Suspension unmittelbar darauf. Dies erfolgte in bis zur Gewichtskonstanz getrockneten, mit einer *Mettler*-Analysewaage (Ablesbarkeit 0.1 mg) gewogenen Schott-2D5m-Glasfiltertiegeln. Die geringe Porosität 5m war erforderlich, weil der Durchmesser der ausfallenden Teilchen zwischen 2 und 4  $\mu\text{m}$  liegt. Der Niederschlag wurde mit vollentsalztem Wasser neutralgewaschen, hierauf bei 40°C unter Vakuum (ca. 12 Torr) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (min. 8 h) und anschliessend ausgewogen. Die Trocknungstemperatur von 40°C drängte sich auf, weil sich bei höheren Temperaturen ein geringer Teil des Niederschlages zersetzt und als roter Beschlag an der etwas kühleren Glastüre des Trockenschrankes auskristallisiert hatte. Die Reinigung der Filtertiegel erfolgte mit gesättigter Kaliumjodidlösung (zur Auflösung von Niederschlagsresten) und vollentsalztem Wasser. Hierauf wurden die Filtertiegel wieder bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Auf diese Weise konnten Glasverluste, die durch die starke Alkalinität des Reagenzes verursacht worden waren, bei der Bestimmung der Niederschlagsmengen berücksichtigt werden. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Abb. 1 dargestellt. Die Niederschlagsmenge  $N$  ist aufgetragen über dem vorgegebenen Reagenzvolumen  $V$  für verschiedene, konstant gehaltene Molzahlen  $m$  von Ammoniumchlorid, zutropft in Form von wässriger Lösung. Man erkennt, dass zur vollständigen Ausfällung von 1 mmol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mindestens 120 ml Reagenz erforderlich sind (vgl. die Gerade  $g$  in Abb. 1). Trägt man die Mittelwerte der Niederschlagsmengen rechts von

der Geraden  $g$  (siehe Abb. 1) über den entsprechenden Molzahlen  $m$  auf, so erhält man eine Gerade durch den Ursprung (Abb. 2). Die Steigung dieser Geraden ist gleich dem Proportionalitätsfaktor  $c$  in der Gleichung  $N = cm$ . Sein Zahlenwert beträgt  $(753.4 \pm 0.5) \text{ mg/mmole}$ . Dieselben Ergebnisse erzielten wir mit wässrigen Lösungen von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat.

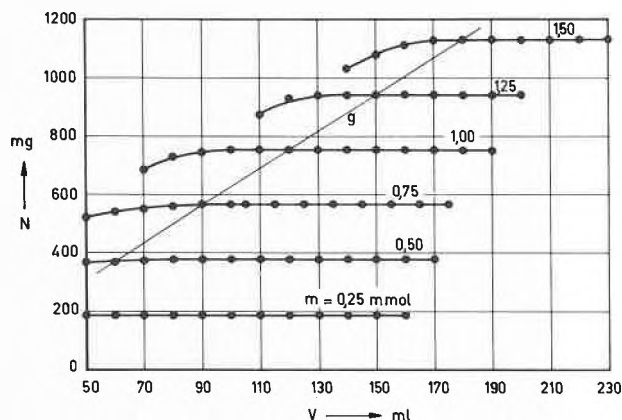


Abb. 1: Die Niederschlagsmenge  $N$  in Abhängigkeit des Reagenzvolumens  $V$  bei verschiedenen Molzahlen  $m$  von Ammoniumchlorid.

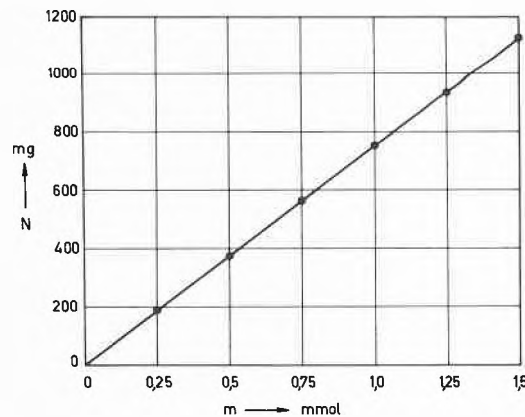


Abb. 2: Die Niederschlagsmenge  $N$  in Abhängigkeit der Molzahl  $m$  bei Reagenzüberschuss.

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass sämtliche Versuche für diese Arbeit mit ein und demselben *Nessler*-Reagenz durchgeführt wurden. Letzteres ist hergestellt nach der Vorschrift des DAB 6 [30] und zu seiner Aufbewahrung diente ein 60-l-Kunststofffass. Würde mit Reagenzien gearbeitet, die nach anderen Vorschriften [25] hergestellt sind, so ist zu erwarten, dass die Proportionalitätskonstante  $c$  andere Werte annähme als der hier gefundene. Denn nach *Ciogolea* [31, 32] handelt es sich bei der Ausfällung nicht um einen reinen Stoff, sondern um ein Gemisch von  $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{J}$  und  $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{J}_3$ , dessen Anteile vom Typ des zur Ausfällung verwendeten Reagenzes abhängen.

## 3. Anwendung auf die Harnstoffschmelze

Bei der Anwendung der unter 2. beschriebenen gravimetrischen Analysenmethode – mittels *Nesslers* Rea-

genz – auf die quantitative chemische Analyse der Harnstoffschmelze nützt man die Tatsache aus, dass beim Zusatz von Ammoniumcarbaminhaltiger Harnstoffschmelze zu Nessler'schem Reagenz nur die Hälfte des im Ammoniumcarbaminat enthaltenen Stickstoffs umgesetzt wird [26, 33, 34, 35]. Beim Einleiten von Harnstoffschmelze in *Nessler's* Reagenz (siehe 5. Abschnitt) werden also neben dem freien Ammoniak auch die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen des Ammoniumcarbaminats ausgefällt.

$\text{CO}_2$	$n'_1, x_1, w'_1, M_1$
$\text{NH}_3$	$n'_2, x_2, w'_2, M_2$
$\text{H}_2\text{O}$	$n'_3, x_3, w'_3, M_3$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$n'_4, x_4, w'_4, M_4$
$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$	$n'_5, x_5, w'_5, M_5$
$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	$n'_6, x_6, w'_6, M_6$

Abb. 3: Schmelzprobe

Die verbleibenden  $\text{NH}_2\text{COO}^-$ -Ionen setzen sich dabei vermutlich mit den  $\text{K}^+$ -Ionen der im Reagenz enthaltenen Kalilauge um, zu gut löslichem Kaliumcarbaminat. Zwecks Erläuterung der hier vorgeschlagenen Methode zur quantitativen Analyse der Harnstoffschmelze betrachten wir eine Schmelzprobe, wie sie in Abb. 3 schematisch dargestellt ist. Die Molzahlen, Molanteile, Gewichtsanteile und Molmassen der in der Probe enthaltenen Stoffe sind mit  $n'_i, x_i, w'_i$  und  $M_i$  bezeichnet. Die Gewichtsanteile des Harnstoffs und Biurets  $w'_4$  und  $w'_6$  lassen sich nach den in [19] und [20] beschriebenen Methoden ermitteln. Sie sind mit den Molanteilen  $x_i$  durch die folgenden Gleichungen verknüpft:

$$w'_4 = x_4 M_4 / (x_1 M_1 + \dots + x_6 M_6) \quad (4)$$

$$w'_6 = x_6 M_6 / (x_1 M_1 + \dots + x_6 M_6) \quad (5)$$

Durch CHN-Elementaranalyse lässt sich ferner die Verhältniszahl  $c'$  (bzw.  $h'$ ) der in der Probe enthaltenen Kohlenstoffatome zu den Stickstoffatomen (bzw. der Wasserstoffatome zu den Stickstoffatomen) bestimmen. Für sie gilt:

$$c' = \frac{n'_1 + n'_4 + n'_5 + 2n'_6}{n'_2 + 2n'_4 + 2n'_5 + 3n'_6} \quad (6)$$

$$h' = \frac{3n'_2 + 2n'_3 + 4n'_4 + 6n'_5 + 5n'_6}{n'_2 + 2n'_4 + 2n'_5 + 3n'_6} \quad (7)$$

Nach Division des Zählers und Nenners in der Gleichung (6) bzw. (7) durch die Summe der Molzahlen

$n'_1 + \dots + n'_6$  erhält man bei Beachtung der Definitionen der Molanteile  $x_i$  folgende Gleichungen:

$$c' = \frac{x_1 + x_4 + x_5 + 2x_6}{x_2 + 2x_4 + 2x_5 + 3x_6} \quad (8)$$

$$h' = \frac{3x_2 + 2x_3 + 4x_4 + 6x_5 + 5x_6}{x_2 + 2x_4 + 2x_5 + 3x_6} \quad (9)$$

Die Verhältniszahlen  $c'$  und  $h'$  können jedoch auch – wie es in der vorliegenden Arbeit der Fall ist – über die in [14] aufgestellten, auf Biuret erweiterten Elementbilanzen erhalten werden.

Im weiteren ist nach der in dieser Arbeit beschriebenen Ammoniak-Analysenmethode die Molarität  $m_A$  [mol/g] des freien und des als Ammoniumion im Ammoniumcarbaminat gebundenen Ammoniaks bestimmbar. Es gilt:

$$m_A = \frac{n'_2 + n'_6}{n'_1 M_1 + \dots + n'_6 M_6} \quad (10)$$

und entsprechend, nach obiger Division:

$$m_A = \frac{x_2 + x_6}{x_1 M_1 + \dots + x_6 M_6} \quad (11)$$

Aus den Definitionen der Molanteile  $x_i$  folgt:

$$x_1 + \dots + x_6 = 1 \quad (12)$$

Durch Umformung der Gleichungen (4), (5), (8), (9) und (11) erhält man – zusammen mit Gleichung (12) – das folgende, lineare Gleichungssystem von 6 Gleichungen mit den 6 Unbekannten  $x_1, \dots, x_6$  [siehe Gleichung (13)].

Für bekanntes  $w'_4, w'_6, c', h'$  und  $m_A$ , sowie bekannten Molmassen  $M_i$  kann es aufgelöst werden. Als Ergebnis erhält man die Konzentration – ausgedrückt durch die Molanteile  $x_i$  – der in der Harnstoffschmelze enthaltenen 6 Stoffe (Abb. 3). Daraus lassen sich über die bekannten Umrechnungsbeziehungen die Gewichtsanteile der einzelnen Stoffe ermitteln.

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass auch der in der Schmelze enthaltene Harnstoff beim Einleiten der Harnstoffschmelze in *Nessler's* Reagenz zur Bildung eines Niederschlags führt. Diese, vom Harnstoff herführende Niederschlagsmenge ist von der Auswaage der Gesamtmenge des Niederschlags abzuziehen, um nach Division der verbleibenden Menge durch  $c$  die Molarität  $m_A$  zu erhalten. Analysen von wässrigen Harnstoff-Ammoniumchlorid-Proben ( $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ :

$$\left| \begin{array}{ccccccc} w'_1 M_1 x_1 + & w'_2 M_2 x_2 + & w'_3 M_3 x_3 + & (w'_4 M_4 - M_4) x_4 + & w'_5 M_5 x_5 + & w'_6 M_6 x_6 = 0 \\ w'_6 M_1 x_1 + & w'_6 M_2 x_2 + & w'_6 M_3 x_3 + & w'_6 M_4 x_4 + & w'_6 M_5 x_5 + & (w'_6 M_6 - M_6) x_6 = 0 \\ x_1 - & c' x_2 + & & (1 - 2c') x_4 + & (1 - 2c') x_5 + & (2 - 3c') x_6 = 0 \\ & (3 - h') x_2 + & 2x_3 + & (4 - 2h') x_4 + & (6 - 2h') x_5 + & (5 - 3h') x_6 = 0 \\ m_A M_1 x_1 + & (m_A M_2 - 1) x_2 + & m_A M_3 x_3 + & m_A M_4 x_4 + & (m_A M_5 - 1) x_5 + & m_A M_6 x_6 = 0 \\ x_1 + & x_2 + & x_3 + & x_4 + & x_5 + & x_6 = 1 \end{array} \right. \quad (13)$$

$\text{NH}_4\text{Cl} = 1:1$  bzw.  $2:1$ ) entsprechend der im 2. Abschnitt beschriebenen Methode ergaben, dass der in der Probe enthaltene Harnstoff zum Niederschlag der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen zusätzlich einen Niederschlagsbeitrag von 6 mg pro mmol Harnstoff liefert. Mit der nach [19] erhaltenen Harnstoffkonzentration  $w'_4$  und der durch Wägung ermittelten Masse der Schmelzprobe kann die Molzahl  $n'_4$  des Harnstoffs in der Schmelzprobe berechnet und damit die Niederschlagsmenge des Harnstoffs berücksichtigt werden.

#### 4. Numerisches Beispiel

Die Auswertung von 19 Batch-Versuchen in einem Autoklaven bei einer Beladungsdichte von  $\rho = 0.53 \text{ g/cm}^3$ , den anfänglichen Molverhältnissen von  $L = 2$  und  $W = 0$  (Definitionen von  $\rho$ ,  $L$  und  $W$  siehe [36]), sowie einer Temperatur von  $170^\circ\text{C}$  ergab:  $w'_4 = 0.400$ ,  $w'_6 = 0.0007$ ,  $c' = 0.435$ ,  $h' = 2.99$  und  $m_A = 0.00953 \text{ mol/g}$ . Zusammen mit den in Tabelle 1 aufgeführten Molmassen  $M_i$  lassen sich nun – durch Auflösen des Gleichungssystems (13) – die Molanteile  $x_i$  und damit die Gewichtsanteile  $w'_i$  der in der Harnstoffschmelze enthaltenen 6 Stoffe berechnen (Tabelle 1). Das Auflösen des Gleichungssystems (13) kann «von Hand» oder bequemer – wie es hier der Fall war – mit einem Bibliotheksprogramm auf dem Gross-Computer erfolgen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Harnstoffschmelze bei einer Temperatur von  $170^\circ\text{C}$ , einer Beladungsdichte von  $0.53 \text{ g/cm}^3$  und den anfänglichen Molverhältnissen von  $L = 2$  und  $W = 0$ .

Stoffe	Molmassen in [g/mol]	Molanteile in [%]	Gewichts- anteile in [%]
$\text{CO}_2$	$M_1 = 44.010$	$x_1 = 2.32$	$w'_1 = 2.37$
$\text{NH}_3$	$M_2 = 17.031$	$x_2 = 20.15$	$w'_2 = 7.99$
$\text{H}_2\text{O}$	$M_3 = 18.015$	$x_3 = 28.08$	$w'_3 = 11.77$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$M_4 = 60.056$	$x_4 = 28.62$	$w'_4 = 40.00$
$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$	$M_5 = 78.071$	$x_5 = 20.80$	$w'_5 = 37.80$
$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	$M_6 = 103.081$	$x_6 = 0.03$	$w'_6 = 0.07$

#### 5. Eine neue Probenahmetechnik

Zur Anwendung der im 2. und 3. Abschnitt beschriebenen Analysenmethode war es erforderlich, eine neue Probenahmetechnik zu entwickeln. Es geht vor allem darum, eine Menge von 2 bis 5 g der im Autoklaven befindlichen Schmelze in möglichst kurzer Zeit (ca. 2 s) auf ca.  $100^\circ\text{C}$  (Erstarrungsbeginn) isobar abzukühlen (Einfrieren des chemischen Gleichgewichtes); sie hierauf isotherm auf Umgebungsdruck zu entspannen und sofort mit Nessler's Reagenz zu versetzen. Die konstruktive Lösung dieser Aufgabe ist in Abb. 4 skizziert. Die Harnstoffschmelze 1 gelangt nach dem Öffnen des

Hochdruck-Membranventils 3 [36] durch das Tauchrohr 2 in den ca. 1.3 m langen, ölbeheizten (ca.  $100^\circ\text{C}$ ) Hochdruck-Doppelrohrwärmeaustauscher 4 zum elektrisch beheizten Hochdruckventil 5. Bei geöffnetem Ventil 5 lässt man zunächst – zur Spülung der Entnahmeleitung – einige ml Schmelze durch die beheizte Kanüle 6 (Innendurchmesser 0.1 mm) in vorgelegtes Wasser ausströmen. Während des Spülvorganges wird dann der Kunststoffbehälter 8, der das mit dem Magnetrührer 9 umgerührte Nessler-Reagenz 7 enthält, unter den Schmelzestrah 10 geführt und die gewünschte Schmelzemenge aufgefangen. Die Menge der ins Reagenz eingeleiteten Schmelze wird durch Wägung (Mettler-Waage P11N,  $d = 0.1 \text{ g}$ ) bestimmt und unmittelbar darauf beginnt die im 2. und 3. Abschnitt beschriebene gravimetrische Analyse. Um das bei dieser Probenahme erhaltene, relativ grosse Suspensionsvolumen zu filtrieren, war es erforderlich 10 Filtertiegel (abgeschnittene Filternutschen Schott-26D5m), aufgesetzt auf speziell konstruierte Kunststoff-Filtervorstösse, zu verwenden.

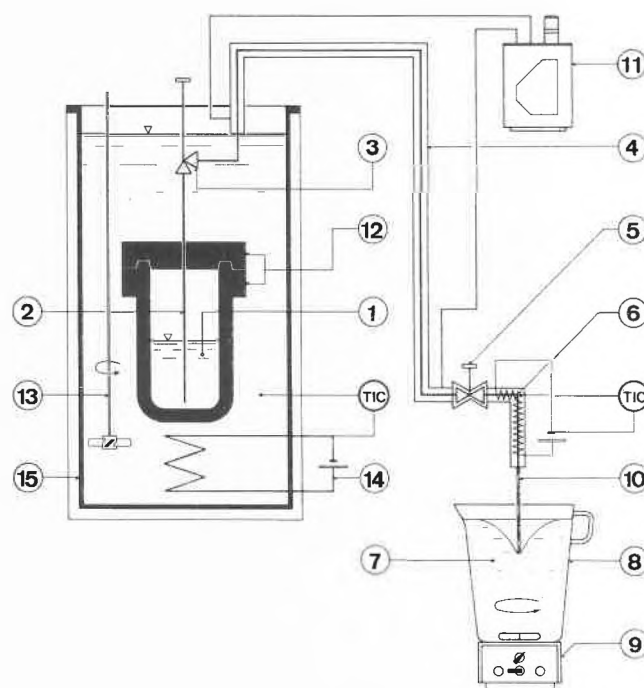


Abb. 4: Versuchs- und Probenahmeeinrichtung

- 1: Harnstoffschmelze
- 2: Tauchrohr
- 3: Hochdruck-Membranventil
- 4: ölbeheizter Doppelrohrwärmeaustauscher
- 5: beheiztes Hochdruckventil
- 6: beheizte Kanüle ( $\varnothing 0.1 \text{ mm}$ )
- 7: Nessler-Reagenz
- 8: Kunststoffbehälter (5 l)
- 9: Magnetrührer
- 10: Schmelzestrah
- 11: Thermostat
- 12: Autoklav
- 13: Rührer
- 14: geregelte Heizung
- 15: Thermostat

## 6. Diskussion und Schlussbemerkung

Die in Tabelle 1 mitgeteilten Ergebnisse sind nur mit den in den Arbeiten [14 und 37] veröffentlichten direkt vergleichbar. Die Übereinstimmung mit den dort angegebenen Gewichtsprozenten des in der Harnstoffschmelze enthaltenen Wassers und Harnstoffs ist ausgezeichnet. Die relativ grossen Abweichungen der Molanteile von Kohlendioxid, Ammoniak und Ammoniumcarbaminat gegenüber [14] rühren von einer dort ungenauen Bestimmung der Molarität  $m_A$  her. Die in [14] erwähnte Probenahmetechnik mittels eines Gummiballons hat sich später als ungeeignet erwiesen und wurde durch die im 5. Abschnitt beschriebene ersetzt. Eine Abschätzung der zufälligen Fehler der in Tabelle 1 enthaltenen prozentualen Molanteile ergab absolute Fehler von  $\pm 0.9$  bis  $\pm 1.3\%$ , mit Ausnahme von  $\pm 0.006\%$  beim Biuret. Diese hier angegebenen absoluten Fehler (insbesondere von  $\pm 1\%$  beim Kohlendioxid) mögen vielleicht manchem Leser dieser Arbeit etwas gross erscheinen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass seit *Basaroff* [38] mindestens 5 weitere Dissertationen [39, ..., 41, 37, 17] und eine Flut von sonstigen Arbeiten über Harnstoffsynthese und das in diesem Zusammenhang wichtige Phasengleichgewicht veröffentlicht wurden; dass jedoch bisher keine gemessenen Konzentrationen des freien Kohlendioxids und Ammoniaks sowie des Ammoniumcarbaminats in der Harnstoffschmelze in der Literatur zu finden sind. Noch 1975 schrieb *Baranski* [42]: "it is impossible to distinguish analytically between free carbon dioxide and  $\text{CO}_2$  in the form of carbamate". Die Durchführung der hier beschriebenen Analysenmethode und Experimente ist äusserst zeitraubend, sie erfordert ein erhebliches Mass an Erfahrung und Sorgfalt.

## 7. Zusammenfassung

In der Einleitung wird festgehalten, dass zur Zeit eine exakte thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der in der Harnstoffschmelze auftretenden simultanen chemischen Gleichgewichte nicht möglich ist. Aus diesem Grunde haben die Verfasser eine experimentelle Methode zur Messung dieser – für das Studium neuer Harnstoffverfahren überaus wichtigen – Konstanten entwickelt. Dazu war insbesondere die Ausarbeitung einer neuen, gravimetrischen Ammoniak-Analysenmethode mit *Nessler*-Reagenz notwendig. Versuche zeigten, dass zur vollständigen Ausfällung von 1 mmol Ammoniumstickstoff, enthalten in wässriger Lösung, 120 ml *Nessler*-Reagenz erforderlich sind. Es entstehen dabei 753,4 mg Niederschlag. Die Anwendung dieser Analysenmethode auf die Harnstoffschmelze liefert die Molarität des darin freien und als Ammoniumion im Ammoniumcarbaminat enthaltenen Ammoniaks. Diese Molarität führt (zusammen mit dem Gewichtsanteil des Harnstoffs und des Biu-

rets, und den Kohlenstoff- und Wasserstoffverhältniszahlen) bei der Auswertung der Messergebnisse auf ein lineares Gleichungssystem von 6 Gleichungen mit 6 Unbekannten. Die Auflösung desselben führt auf die – durch Molanteile ausgedrückten – Konzentrationen der in der Harnstoffschmelze enthaltenen sechs Stoffe. Ergebnisse werden mitgeteilt, gemessen bei einer Temperatur von  $170^\circ\text{C}$ , bei einer Beladungsdichte von  $0.53\text{ g/cm}^3$  und den anfänglichen Molverhältnissen von  $L = 2$  und  $W = 0$ . Es wird darauf hingewiesen, dass in der ausserordentlich voluminösen «Harnstoffliteratur» keine entsprechenden Messungen des freien Kohlendioxids und Ammoniaks sowie des Ammoniumcarbaminats zu finden sind. Zur Entnahme von Schmelzproben für die Ammoniakanalyse wurde eine neue Probenahmetechnik entwickelt.

## Verdankung

Der *Inventa AG* für Forschung und Patentverwertung (CH-7013 Domat/Ems) sei für die grosszügige finanzielle Unterstützung herzlich gedankt; ebenso dem Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich für den Arbeitsplatz, die Versuchseinrichtungen und Messgeräte; Herrn *M. Lutz* (Laborant der Emser Werke) für die zahlreichen chemischen Analysen; sowie allen übrigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, speziell Herrn *B. Thüeler*, Lehrbeauftragter an der Universität Zürich und Herrn Dr. *H. P. Wössner* für ihre sachkundigen und bereitwilligen Beratungen.

## Symbolverzeichnis

$L$	Molbeladung (anfängliches $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ -Verhältnis)	[mol/mol]
$W$	Molbeladung (anfängliches $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ -Verhältnis)	[mol/mol]
$p$	Druck	[bar]
$v$	spezifisches Volumen	[ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$T$	absolute Temperatur	[K]
$x$	Konzentrationsvektor ( $x_1, \dots, x_k$ )	[–]
$N$	Niederschlagsmenge	[mg]
$V$	Reagenzvolumen	[ml]
$m$	Molzahl von Ammoniumchlorid	[mmol]
$c$	Proportionalitätsfaktor	[mg/mmol]
$n_i$	Molzahl des $i$ -ten Stoffs in der Schmelzprobe	[mol]
$x_i$	Molanteil des $i$ -ten Stoffs in der Schmelzprobe	[–]
$w_i$	Gewichtsanteil des $i$ -ten Stoffs in der Schmelzprobe	[–]
$M_i$	Molmasse des $i$ -ten Stoffs in der Schmelzprobe	[g/mol]
$c'$	Verhältniszahl der Kohlenstoff- zu den Stickstoffatomen	[–]
$h'$	Verhältniszahl der Wasserstoff- zu den Stickstoffatomen	[–]
$m_A$	Molarität des freien und des als $\text{NH}_4^+$ -Ion im Ammoniumcarbaminat gebundenen Ammoniaks	[mol/g]
$\rho$	Beladungsdichte	[ $\text{g/cm}^3$ ]

## Literaturverzeichnis

- 1 *D. R. Stull, E. F. Westrum und G. C. Sinke*: The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley and Sons, Inc., London 1969.
- 2 *D. R. Stull und H. Prophet*: JANAF Thermochemical Tables, Second Edition, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand., Washington 1971.

- 3 *H. D. Baehr, H. Hartmann, H. C. Pohl und H. Schomäcker*: Thermodynamische Funktionen idealer Gase für Temperaturen bis 6000 K, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1968.
- 4 *A. A. Antonov*: Thermodynamic Properties of Urea and some of its Derivatives, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 34 (1964) 2340–2343.
- 5 *M. Kh. und M. L. Karapet'yants*: Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, London 1970.
- 6 *S. Angus, B. Armstrong und K. M. de Reuck*: Carbon Dioxide, JUPAC, International Thermodynamic Tables of the Fluid State, First Edition, Pergamon Press, Oxford/New York/Toronto/Sydney/Paris/Frankfurt 1976.
- 7 *L. Haar*: Thermodynamic Properties of Ammonia as an Ideal Gas, *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, 72 A (1968) 207–216.
- 8 *J. N. Broers, S. M. Lemkowitz und P. J. Van den Berg*: Densities of Urea-Ammonia-Water-Carbon Dioxide Solutions in Chemical Equilibrium at and above Urea Synthesis Conditions, *J. appl. Chem. Biotechnol.* 25 (1975) 769–779.
- 9 *S. Kawasumi*: Equilibrium of the  $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-Urea-H}_2\text{O}$  System under High Temperature and Pressure. II. Liquid-Vapour Equilibrium in the Loading Mole Ratio of  $2\text{NH}_3$  to  $\text{CO}_2$ , *Bull. chem. Soc. Japan* 25 (1952) 227–238. III. Effect of Water Added on Liquid-Vapour Equilibrium, *Bull. chem. Soc. Japan* 26 (1953) 218–222. V. Liquid-Vapour Equilibrium in the Presence of Excess Ammonia or Carbon Dioxide, *Bull. chem. Soc. Japan* 27 (1954) 254–259.
- 10 *V. I. Kucheryavii, D. M. Gorlovskii und E. V. Polyakov*: Dependence of Equilibrium Pressure in the System  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$  (Gas-Liquid) on the Temperature, Autoclave Charge Density and  $\text{NH}_3\text{:CO}_2$  Ratio in the Original Component Mixture. *J. appl. Chem. USSR* 42 (1969) 591–594.
- 11 *G. D. Efremova und G. G. Leont'eva*: Compressibility of Ammonia-Carbon Dioxide Mixtures and Reaction Equilibrium in the Synthesis of Urea, *Khim. Prom.* 38 (1962) 742–746.
- 12 *V. I. Kucheryavii, D. M. Gorlovskii und N. N. Koshchereikov*: Phase Diagram, Critical Parameters and Azeotropy of the System  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ , *J. appl. Chem. USSR* 48 (1975) 320–324.
- 13 *D. M. Gorlovskii, N. N. Koshchereikov und V. I. Kucheryavii*: Diagrams of the Thermodynamics Properties of the System  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$  during the Synthesis of Urea, *J. appl. Chem. USSR* 49 (1976) 814–817.
- 14 *W. Durisch und A. Buck*: Zusammensetzung und Dichte der Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase, *Chimia* 29 (1975) 436–440.
- 15 *P. J. C. Kaasenbrood, P. J. Van den Berg und L. J. Revallier*: Biuret Formation in the Manufacture of Urea, *Agricult. Foot Chemistry* 11 (1963) 39–43.
- 16 *E. Otsuka*: New Urea Processes and some Technical Considerations on their Engineering, paper presented at the 158th ACS National Meeting in New York 1969.
- 17 *S. M. Lemkowitz*: Phase and Corrosion Studies of the Ammonia-Carbon Dioxide-Water System at the Conditions of the Hot Gas Recirculation Process for the Synthesis of Urea. Diss. TH Delft 1975.
- 18 *I. Mavrovic*: Find Equilibrium Urea Yield, *Hydrocarbon Processing* 50 (1971) 161–162.
- 19 *R. Fosse*: Origine et distribution de l'urée dans la nature. Application de nouvelles méthodes d'analyse de l'urée basées sur l'emploi du xanthidrol, *Ann. Inst. Pasteur* 30 (1916) 525–592.
- 20 *J. J. Geurts, J. E. Van Stelle und E. G. Brinkman*: Determination of Biuret in Urea and Mixed Fertilizers; *Analytica Chimica Acta* 41 (1968) 113–120.
- 21 *J. Nessler*: Verhalten des Jodquecksilbers zu Ammoniak und eine neue Reaktion auf Ammoniak. Diss. Universität Freiburg im Breisgau 1856.
- 22 *E. Geiger*: Über die kalorimetrische Bestimmung des Ammoniaks mit *Nessler-Reagens*, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 1453–1469.
- 23 *F. P. Treadwell und W. D. Treadwell*: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 1. Band: Qualitative Analyse, Franz Deuticke, Wien, 1946.
- 24 *G. Möller*: Zur Ammoniakbestimmung mit *Nessler-Reagens*, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 245 (1969) 155.
- 25 *R. Fresenius und G. Jander*: *Handbuch der Analytischen Chemie*, Dritter Teil, Band Ia, Springer, Berlin 1940.
- 26 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl. Ammonium, System-Nummer 23, Verlag Chemie, Berlin 1936.
- 27 *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 14. Ed., American Health Association, Washington, D.C., 1976.
- 28 *E. Merck*, Darmstadt: Die Untersuchung von Wasser. Eine Auswahl chemischer Methoden für die Praxis, 7. unveränderte Auflage.
- 29 *J. Weber und W. Krane*: Mikromethode zur Ammoniakbestimmung im Harn. *Hoppe Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie* 165 (1927) 45–51.
- 30 *Deutsches Arzneibuch*, 6. Ausgabe 1926, Unveränderter Neudruck 1941, R. v. Decker's Verlag, G. Schenk, Berlin.
- 31 *G. Ciogolea und C. Apreotesei*: Reaction between *Nessler's reagent* and ammonia. I. *Farmacia (Bucharest)* 7 (1959) 399–406.
- 32 *G. Ciogolea, C. Apreotesei, S. Creangă und R. Motocescu*: The reaction products of ammonia and *Nessler's reagent*, *Farmacia (Bucharest)* 8 (1960) 27–36.
- 33 *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, 4. Aufl., 3. Ergänzungswerk, 3. Band, 1. Teil, Springer-Verlag, Berlin 1961.
- 34 *J. B. Sumner und D. B. Hand*: Ammonium Carbamate as the Intermediate Product in the Action of Urease on Urea, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* 27 (1930) 292–294.
- 35 *J. B. Sumner, D. B. Hand und R. G. Holloway*: Studies of the Intermediate Products Formed During the Hydrolysis of Urea by Urease, *J. Biol. Chem.* 91 (1931) 333–341.
- 36 *W. Durisch, A. Buck und J. Luder*: Der Gleichgewichtsdruck des Systems  $\text{CO}_2\text{/NH}_3\text{/H}_2\text{O}$  bei Harnstoffsynthese-Bedingungen, *Chimia* 31 (1977) 296–301.
- 37 *K. Rathgeb*: Untersuchung des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes  $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-Urea}$ , Diss. ETH Nr. 4971, Zürich 1973.
- 38 *A. Basaroff*: Direkte Darstellung des Harnstoffs aus Kohlensäure und Ammoniak, Diss. Universität Leipzig, 1868.
- 39 *H. Behrens*: Zur Kenntnis der physikalisch-chemischen Grundlagen der Harnstoffsynthese aus Ammoniak, Kohlensäure und Wasser, Diss. TH Braunschweig, 1929.
- 40 *U. R. Wenger*: Reaktions- und verfahrenstechnische Studie über die Harnstoffsynthese, Diss. ETH Nr. 3958, Zürich 1968.
- 41 *D. M. Gorlovskii*: Author's Summary of Thesis: Study of Reaction Equilibrium in the Synthesis of Urea from Ammonia and Carbon Dioxide, Moscow 1969.
- 42 *A. Baranski und A. Fulinski*: Comments on the Thermodynamics of Urea Synthesis, *J. appl. Chem. Biotechnol.* 25 (1975) 113–114.

## Flammenuntersuchungen mit dem Laser

M. Lapp\*

Jedes Jahr werden riesige Mengen von fossilen Brennstoffen umgesetzt, um den Energiebedarf von Industriebetrieben zu decken, Häuser zu heizen und Menschen und Güter zu transportieren. Selbst eine winzige Verbesserung von Verbrennungsverfahren, wenn sie ohne Erhöhung der Umweltverschmutzung möglich ist, kann eine enorme Einsparung von Brennstoffen bringen.

Zum Beispiel würde eine einprozentige Erhöhung des Wirkungsgrads bei Automotoren allein in den USA jährlich 14,5 Millionen Fass Erdöl, rund 2,1 Millionen Tonnen, einsparen. Zusätzlich liessen sich bei verbesserter Verbrennung tiefere Gehalte von Schadstoffen in den Abgasen erreichen, womit verborgene Kosten des Brennstoffeinsatzes, zum Beispiel Abgasreinigung, Gesundheits- und Umweltschäden, zurückgingen.

Die Energiekrise hat uns die Wichtigkeit eines bessern Wirkungsgrads bei der Anwendung von Brennstoffen bewusst gemacht. Es ist offensichtlich, dass man besser verstehen muss, was in einer Flamme alles vorgeht, um den Verbrennungsprozess verbessern zu können. Was spielt sich also in diesem heissen Gaswirbel ab? Welche Moleküle bilden sich darin, wann, und in welchen Mengen? Wie lange existieren sie? Und was wird aus ihnen, bevor sie den Flammenraum verlassen?

Kurz gesagt, die Forscher möchten ein genaues Modell der Vorgänge in einem Verbrennungssystem aufstellen, um voraussagen zu können, was eine Veränderung am System bewirkt. Mit diesem Wissen liessen sich vermutlich grundsätzliche Fortschritte in der Verbrennungstechnologie in Richtung Wirtschaftlichkeit und Wirksamkeit erreichen.

Die Forschung sucht nach präzisen und zuverlässigen Messungen der Temperatur und anderer Grössen *innerhalb* von im Betrieb stehender Gasturbinen und anderer Verbrennungsmaschinen. Damit liesse sich ein wesentlicher Beitrag beim Aufsuchen von Störursachen und beim Vergleich der tatsächlichen Betriebsdaten mit den theoretisch vorausbestimmten leisten.

Aber die Aufgabe zu messen, was innerhalb einer Flamme wirklich vorgeht, lässt sich nicht einfach lösen. Wenn eine Sonde in die Flamme eingeführt wird, wird diese unter Umständen von der Hitze und den rasch strömenden Gasen schon nach kurzer Zeit zerstört. Wenn die Sonde diese Bedingungen aushält, kann sie rein durch ihre Gegenwart im Gasstrom die Ergebnisse des Versuchs verfälschen. Dazu kommt, dass die meisten konventionellen Messverfahren einfach nicht rasch genug sind, um die Informationen aufzunehmen, welche die Erforscher der Geheimnisse der Verbrennung brauchen.

Das Forschungszentrum der General Electric hat eine neue Methode entwickelt, um zu messen, was in einer Flamme vor sich geht. Sie stützt sich auf die einzigartigen Eigenschaften des Lasers ab.

Wenn ein Laserstrahl – ein sehr heller Lichtstrahl reinsten Farbe – auf eine Flamme gerichtet wird, läuft er zum grössten Teil einfach hindurch und tritt auf der andern Seite wieder aus. Doch ein kleiner Teil des Lichts wird aus dem Strahl abgelenkt und gestreut. Diese Streuung ergibt ein schlüssiges Argument. Denn dabei tritt das Licht mit den Molekülen in der Flamme in Wechselwirkung.

Jede individuelle Molekülart in der Flamme spricht auf das Laserlicht auf ihre eigene Weise an, wobei das Licht seine Farbe leicht ändert und ein kleiner Teil seiner Energie abgezweigt wird. Im Endergebnis verändert sich die ehemals reine Farbe des Laserlichts in eine Vielzahl von Farben, entsprechend den Molekülarten in der Flamme. Diesen Vorgang nennt man Raman-Streuung.

Misst man die Stärke und die Farbverteilung des gestreuten Lichts, kann man die verschiedenen Moleküle in der Flamme bestimmen, ferner den Anteil jeder Molekülart und die Temperatur

des Gases in diesem Flammengebiet. Die Messungen lassen sich in wenigen Millionstel einer Sekunde durchführen und aufzeichnen. Zusammen mit einem andern Verfahren, bei dem mit Hilfe des Laserlichts die Strömungsgeschwindigkeit der Flammengase bestimmt wird, erhält man ein viel genaueres Bild der Vorgänge, als es bis heute möglich gewesen ist.

Der Einsatz von Lasern zur Flammenuntersuchung wird ein besseres Verständnis der Verbrennungssysteme geben, und, eines Tages wird die Verwertung fossiler Brennstoffe verbessert werden können.

## Laserstrahl-Fernsprecher mit Glasfaserkabel

Ein interessanter englischer Versuch

Zwischen zwei kleinen englischen Städten, Stevenage und Hitchin, die voneinander 9 km entfernt und 32 km nördlich von London liegen, besteht seit kurzem eine Fernsprechverbindung durch Laserstrahl, die einzige ihrer Art in der Welt.

Die Verbindung stellt ein unterirdisch verlegtes Kabel her, das nicht dicker als ein Bleistift ist und zwei Siliziumfasern von der Dicke eines Menschenhaares enthält. Es handelt sich dabei um eine sogenannte Glasfaseroptik wie sie heute für technische und medizinische Zwecke vielfach benutzt wird. Die Übermittlung der elektrischen Impulse von Ferngesprächen geschieht durch die am Ende einer jeden Faser montierten winzigen Lasergeräte, die infrarote Entladungsstöße erzeugen. Sie «pumpen» in der Sekunde 140 Millionen solcher Entladungsstöße durch die Siliziumfasern. In Abständen von 3 km sind an der Strecke optische Detektoren angebracht, welche die Entladungsstöße empfangen und weitersenden. Jede dieser haardünnen Fasern kann bis zu 1920 Gespräche übertragen.

Abgesehen vom Vorteil so hoher Gesprächszahlen verursacht das hier beschriebene Verfahren im Vergleich zu den üblichen Fernsprechsystemen eine erhebliche Einsparung von Kosten, zumal das dünne Kabel ein ganz geringes Gewicht hat und die Gespräche durch keinerlei Nebengeräusche gestört werden. Selbstverständlich kommt das Laserstrahl-Verfahren auch für das Kabelfernsehen und andere Fernmeldeeinrichtungen in Frage.

EB

Weitere Aufschlüsse durch: Standard Telephones and Cables (STC), 190 Strand, London WC 231 DU, England

## Neues Verfahren schwedischer Schwarzbrenner

Einem unglücklichen Zufall ist es zu verdanken, dass ein neues in Schweden aufgekommenes Verfahren, Trinksprit herzustellen, den Behörden bekannt geworden ist. Bei einem Schwarzbrenner in Alingsås, Südwestschweden, explodierte vor kurzem die gesamte Anlage, als der Besitzer nach getaner Arbeit einen Stecker aus dem Heizkamin zog. Es war ihm gelungen, im abgelaufenen Jahre immerhin 900 l hochprozentigen Trinksprit zu erzeugen. Das gleiche Verfahren hatte auch eine illegale Brennerei in Göteborg benutzt, deren Produktion des abgelaufenen Jahres 93 000 l Starksprit erreicht hatte.

Ergänzend ist dazu mitzuteilen, dass bei der Explosion erheblicher Sachschaden entstand und dem Besitzer die Kleider vom Leib gerissen wurden, wobei er schwere Verbrennungen erlitt. Der beim Herausziehen des Steckers entstandene Funke hatte das bei dem Verfahren benutzte Äthylacetat entzündet. Dieses sonst als Lösungs- und Verdünnungsmittel benutzte Material ist im Fachhandel frei verkäuflich. In Schweden bezahlt man für einen Kanister von 5 l etwa 50 Kronen (etwa DM 25,-). Der andere dazu benutzte Stoff ist gewöhnliches Ätznatron, das je Kilogramm zehn Kronen (etwa DM 5,-) kostet.

Bei dem neuen Verfahren vermeidet man den Gärungsvorgang, so dass es nach aussen hin nicht «ruchbar» wird. Es genügt, das Äthylacetat im entsprechenden Verhältnis mit dem Ätznatron zu mischen, wodurch nach dem Destillieren reiner Alkohol entsteht. Während das traditionelle Verfahren wegen des Gärens bis zu

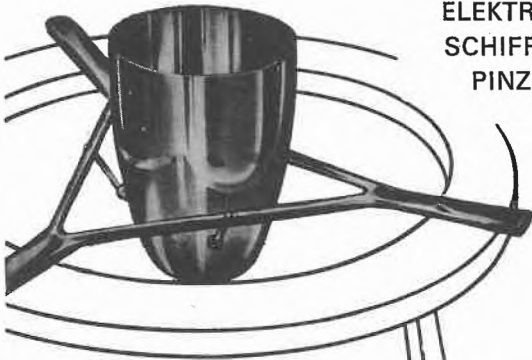
\* Dr. Marshall Lapp, General Electric Power Generation and Propulsion Laboratory, Schenectady, New York

U  
C  
DO

## PLATINGERÄTE



TIEGEL  
SCHALEN  
TIEGELZANGEN  
DREIECKE  
ELEKTRODEN  
SCHIFFCHEN  
PINZETTEN



Yur-Gro

USINE GENEVOISE  
DE DÉGROSSISSAGE D'OR  
GENÈVE

Leserdienst 6

OB  
ABDAMPFSCHALEN  
ODER  
WAAGEN—  
ES LOHNT SICH  
ABS\*  
ZU FRAGEN.

\* LABORBEDARF VON  
A-Z

ABS →

Auer Bittmann Soulié AG Zürich Basel Genève

8031 Zürich Tel. 01 42 62 55  
8051 Zürich Tel. 01 40 22 88  
4003 Basel Tel. 061 25 29 88  
1227 Carouge Tél. 022 42 32 00

Leserdienst 7

# Gilbarco Absperr- und Drosselklappen garantieren eine hermetische Vollkreis- abdichtung.



Die Gilbarco-Absperr- und Drosselklappen (Typ Norriseal) sind in einer grossen Auswahl von Gehäuseformen und Werkstoffen, sowohl mit elastischem Sitz als auch mit Metallsitz erhältlich. Mit der grossen Auswahl an manuellen und automatischen Stellorganen und Zubehörteilen gehören sie zu den vielseitigsten Klappen, die der Industrie heute zur Verfügung stehen: für flüssige, gasförmige oder granuliert Stoffe bis zu ND 12 bar. Die Schrägstellung der Klappe gewährleistet eine hermetische Vollkreisabdichtung. Auch im Sitz über 360° liegt sie lückenlos an.

Gilbarco AG  
Töperstrasse 26  
8045 Zürich  
Telefon 01 35 45 25  
Telex 54 587  
Verkaufs- und  
Servicestellen  
in der  
ganzen Schweiz

### Coupon

Sie erhalten **NO**  
die ausführliche Dokumentation.

Name und Adresse

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Gilbarco

Leserdienst 8

Chimia A 121

# colora

## Ein Begriff für temperieren und kühlen...

### Kryothermostate

- Rationelles Temperieren im Plus- und Minus-Bereich ohne Fremdkühlung
- 6 verschiedene Modelle
- Funktion als Bad- und Umwälzthermostat
- Arbeitsbereich ohne Fremdkühlung  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $+150^{\circ}\text{C}$
- Druck- und Saugpumpe bis 18 l/min.



### Kleinthermostate

- Einfache Bedienung und grosse Zuverlässigkeit
- 5 Grundgeräte
- Regelung je nach Modell mit Ausdehnungsregler, Kontakt-Thermometer bzw. elektronischem PI-Regler
- Temperatureinstellung kontinuierlich oder über Festpunktvorwahl
- Trockenlaufsicherung

### Tauchkühler

- Schnell, sicher, preiswert
- 5 Grundmodelle
- Problemloses Arbeiten mit flexiblen Kühlelementen
- Individuelle Gestaltung der Verdampfer



### Kleinkryostaten

- Handliche Tischkühlgeräte zum universellen Einsatz
- 3 Grundmodelle
- Spezielles Regelsystem mit Heissgasgegenheizung
- Arbeitsbereich von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $+40^{\circ}\text{C}$



### Umwälzkühler

- 6 Grundmodelle
- Kühlleistung von 300 bis 9000 Watt (bei  $+20^{\circ}\text{C}$ )
- Umwälzleistung von 20 bis 100 l/min.
- Regelsystem mit Heissgasgegenheizung



# BÜCHI

Beratung, Verkauf und Service:

**BÜCHI LABORATORIUMS-TECHNIK AG**  
9230 FLAWIL/SG, TEL. 071 83 13 92

zwei Wochen beansprucht, erhält man schon innerhalb eines Tages den gewünschten Trinksprit. Ganz geruchlos geschieht das zwar nicht, doch erweckt das Verfahren weniger Verdacht.

Bi

### 25 Jahre flüssiges Helium in der Schweiz

Am 27. August 1952 nahm die ETH Zürich den ersten Heliumverflüssiger der Schweiz in Betrieb, womit auch in unserem Land Temperaturen unterhalb  $-269$  Grad Celsius erreichbar wurden. Die Anschaffung der experimentellen Ausrüstung wurde durch einen Kredit des Arbeitsbeschaffungsfonds des Bundes (jetzt Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) ermöglicht.

Der Heliumverflüssiger im «Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik» an der ETH ermöglichte den hiesigen Forschern und Studenten den Zugang zum Gebiet der tiefen Temperaturen. Viele an der ETH ausgebildete Physiker und Ingenieure konnten in der Folge ihr Wissen weiteren schweizerischen Hochschulen und Industrielaboratorien zugute kommen lassen. Die Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen auf dem Gebiet der tiefen Temperaturen aus schweizerischen Laboratorien übersteigt tausend.

Die potentiell wichtigste Anwendung dieser Forschung ist für die Energiewirtschaft die Supraleitung, die bei der Temperatur des flüssigen Heliums auftritt. Die Forschung bei tiefen Temperaturen gewinnt zunehmend auch an wirtschaftlicher Bedeutung und bildet ein erfolgreiches Beispiel staatlich geförderter wissenschaftlicher Forschung.

Auskunft: Prof. J.L. Olsen ETH-Hönggerberg, Tel. (01) 575770

### Generalversammlung der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie 1977

Vom 11. bis 21. August 1977 fand in Warschau die 29. Generalversammlung der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie statt. Die Generalversammlung wurde durch ein Organisationskomitee der Polnischen Akademie der Wissenschaften unter dem Vorsitz von Prof. W. Zielenkiewicz durchgeführt und ermöglichte den ausländischen Teilnehmern aus aller Welt, neben den Arbeiten in den Kommissionen und Divisionen der IUPAC mit zahlreichen Persönlichkeiten der Polnischen Akademie, der polnischen Hochschulen und Industrie Kontakte aufzunehmen. Die Generalversammlung selbst stand unter dem Präsidium des Präsidenten der IUPAC, Dr. R.W. Cairns (Washington). Die schweizerische Delegation wurde vom Präsidenten des Schweizerischen Komitees für Chemie, der Dachorganisation aller schweizerischer Organisationen, die sich mit Chemie befassen, Prof. Dr. A. Dreiding (Universität Zürich) angeführt.

Die Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) beschäftigt sich vor allem mit der weltweiten Koordination der Nomenklatur, Definitionen, Einheiten und Symbole, die in der Chemie gebraucht werden, der Durchführung von wissenschaftlichen Symposien, Konferenzen und Kongressen, der Beziehungen zwischen industrieller und Hochschulchemie sowie mit Ausbildungsfragen auf dem Gebiete der Chemie von der Mittelschulstufe über höhere technische Lehranstalten und Hochschulen bis zur Weiterbildung von Industriechemikern. Die eigentliche Arbeit erfolgt im wesentlichen in einer grossen Zahl von Kommissionen, die unter Leitung der 6 Divisionen der IUPAC (physikalische Chemie, anorganische Chemie, organische Chemie, makromolekulare Chemie, analytische Chemie und angewandte Chemie) sowie der Sektion für klinische Chemie zusammengefasst sind. An den alle zwei Jahre stattfindenden Generalversammlungen berichten die Kommissionen über die Arbeit der vergangenen zwei Jahre und legen gemeinsam mit den Divisionen vorständen die Arbeit für die kommenden zwei Jahre fest.

An der Generalversammlung in Warschau wurde u.a. beschlossen, die Zusammenarbeit zwischen Industrie und Hochschulen

zu intensivieren sowie neue Arbeitsprogramme für Forschungsprojekte, die für die Chemie der nächsten Jahrzehnte von Bedeutung sein werden, aufzunehmen (Probleme, die im Zusammenhang mit nicht erneuerbaren chemischen Rohstoffquellen, Beiträge der Chemie zur Welternährungssituation und andere).

Den Abschluss der Generalversammlung bildete die Tagung des Council, in dem alle der IUPAC angehörenden Länder vertreten sind. Der Council wählte als neuen Vizepräsidenten für die Amtsperiode 1977–79 Prof. Dr. Heinrich Zollinger (ETH Zürich), der damit für die Zeit von 1979–81 Präsident der IUPAC werden wird. Der bisherige Präsident der IUPAC wurde für 1977–79 durch Prof. Dr. G. Smets (Universität Leuven, Belgien), den bisherigen Vizepräsidenten, ersetzt. Weitere Schweizer, die in leitende Positionen gewählt wurden, sind Dr. M. Roth (Kantonsspital Genf) als Präsident der Sektion für klinische Chemie und Prof. Dr. Norbert Ibl (ETH Zürich) als Vorsitzender der Kommission I.3 (Commission on Electrochemistry). Prof. Zollinger wurde als Vorsitzender der Kommission III.2 (Physical Organic Chemistry) bestätigt, ebenso Dr. O. Isler (früher Hoffmann-La Roche, Basel) als Mitglied des Bureau der IUPAC.

Die Generalversammlung beschloss, die nächste Generalversammlung vom 2. bis 10. September 1979 in Davos durchzuführen. Das schweizerische Komitee für Chemie wird sich bemühen, diese Generalversammlung für die Teilnehmer ebenso angenehm zu gestalten, wie dies die Polnische Akademie der Wissenschaften in Warschau tat.

H. Zollinger

### Generalversammlung 1977 der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie

Am 23. August fand in Bern die 18. ordentliche Generalversammlung der SVA unter dem Vorsitz des Präsidenten, Prof. Dr. Walter Winkler, statt. Mehr als 200 Persönlichkeiten aus Wirtschaft, Wissenschaft und von Seiten der Behörden sowie zahlreicher Vertreter der Massenmedien nahmen daran teil. Radio, Fernsehen und die Presse berichteten ausführlich über die Versammlung, namentlich über die Präsidialansprache, welche sich mit der Frage auseinandersetzte, ob es eine wissenschaftliche Kontroverse über die Kernenergie gebe.

Bei der Erledigung der statutarischen Geschäfte folgte die Generalversammlung durchwegs ohne Gegenstimme den Anträgen des Vorstands. Prof. Winkler kündigte seinen Rücktritt als Präsident der SVA auf die nächste Generalversammlung an.

Es folgte sodann der Vortrag: Demain les surrégénérateurs. Pourquoi? Comment? von G. Vendryes, Directeur délégué aux applications industrielles nucléaires, Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), Paris, den wir im Auszug wiedergeben:

C'est un fait connu que presque tous les pays européens sont fortement dépendants de sources extérieures pour leurs approvisionnements énergétiques. Cette dépendance est légèrement moindre pour la Suisse que pour la France mais elle aurait eu tendance à s'accroître dans le futur si une énergie de substitution, l'énergie nucléaire, n'était apparue pour limiter la part croissante en hydrocarbures importés. Cependant cette diversification tant souhaitée de nos bilans énergétiques n'aurait eu qu'une existence éphémère à l'échelle des générations humaines: celle de la durée des réserves d'uranium d'un ordre de grandeur comparable à la durée des réserves de pétrole, si la surrégénération n'en avait multiplié les possibilités d'une façon considérable.

Cette nouvelle technique présente deux avantages essentiels. D'une part les surrégénérateurs utilisent au mieux le plutonium produit par la première génération de réacteurs à eau ordinaire et représentent donc un complément naturel et indispensable de cette filière car ils permettent seuls de brûler complètement ce plutonium. D'autre part, les réacteurs surrégénérateurs valorisent au mieux les stocks d'uranium appauvri (sous-produits des usines d'enrichissement) en le transformant progressivement en plutonium. Au gré de l'utilisateur cette production de plutonium par le réacteur peut être supérieure ou inférieure à sa propre

consommation. Ainsi la quantité de plutonium disponible pourra être en permanence adaptée aux stricts besoins, que ceux-ci augmentent, restent stables ou même diminuent; il n'y aura jamais dans ces conditions de stock de plutonium inutilisé. On arrivera de cette façon à extraire le maximum d'énergie de l'uranium disponible extrait du sol et à freiner une tendance à l'augmentation de son coût.

En outre, il convient de signaler que le rendement des centrales à neutrons rapides, comparables à celui des meilleures centrales à fuel, est supérieur à celui des centrales nucléaires à eau. Il en résulte, à puissance électrique donnée, une diminution de 25 % de la quantité de chaleur à l'extérieur.

Ces avantages du point de vue de l'environnement s'accompagnent de caractéristiques de sûreté aussi bonnes que celles des centrales à eau ordinaire. Des dispositions de sûreté ont été définies, qui satisfont aux critères généralement adoptés pour toutes les filières et qui tiennent compte des propriétés spécifiques des surrégénérateurs. Ces dispositions ont été approuvées par les autorités responsables de l'octroi des autorisations de construction et de fonctionnement.

Une dizaine de pays, où existent des régimes politiques très différents, sont activement engagés dans la réalisation et l'exploitation de réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium.

L'Europe occidentale dispose dans ce domaine d'une avance technologique qu'elle doit à la continuité de ses efforts. Le Gouvernement américain, pour des raisons qui lui sont propres, a récemment décidé de retarder le développement de cette technique. Il ne faut pas cependant oublier que les Etats-Unis continuent d'y consacrer des moyens financiers qui dépassent ceux de l'Angleterre, de l'Allemagne et de la France réunis.

Les démarches suivies par les uns et les autres sont très semblables et procèdent d'une succession d'étapes logiques nécessaires et prudentes. La première étape est celle du réacteur d'essai, qui permet d'acquérir la première expérience technologique de construction et de fonctionnement d'un réacteur à neutrons rapides utilisant le sodium comme fluide caloporteur. Une telle installation a permis de tester la validité de conception des principaux composants et constitue la première expérience statistique valable pour la tenue en pile du combustible. Ce fut le cas de EBR-1 (1951) puis EBR-2 (1967) aux USA, DFR (1963) en Grande-Bretagne, BR-5 (1959) puis BOR-60 (1971) en URSS, Rapsodie (1967) en France et plus près de nous KNK-II en République Fédérale Allemande et Joyo réacteur expérimental japonais qui a divergé à la fin du mois de mars dernier et témoigne du désir de ce pays d'aller de l'avant dans cette filière.

La deuxième étape est celle de la centrale de démonstration, limitée dans sa puissance qui est comprise entre 200 et 400 MW. Cette installation doit être représentative de ce que seraient les grandes centrales du même type, pour que l'expérience de construction et d'exploitation qu'elle permet d'acquérir constitue une référence valable. Tel est le cas des centrales de démonstration britannique, soviétique, allemande et française. Si elles diffèrent par leur état de réalisation et diverses variantes, ces réalisations procèdent de la même technologie et présentent une grande similitude de conception.

Enfin la construction d'une première centrale de grande puissance, conçue à partir des options principales retenues de la réalisation précédente, préfigure les têtes de séries des unités commerciales; elle constitue la première approche économique, par son devis de construction en vraie grandeur d'une part, et par ses coûts de cycle de combustible et d'exploitation d'autre part.

Plusieurs centrales à neutrons rapides de grande puissance sont à l'étude ou même en cours de réalisation. La construction en URSS de la centrale BN-600, de 600 MW est maintenant très avancée. Celle de Superphénix, menée en commun par les principaux producteurs d'électricité de l'Europe occidentale continentale, vient de s'engager.

Les études et la conception de Superphénix s'appuient largement sur l'expérience de construction et d'exploitation acquise avec la centrale Phénix et s'agissant d'une première installation industrielle de ce type dont on désire obtenir la meilleure fiabilité possible on a dans les options fondamentales du projet reconduit celles déjà éprouvées avec Phénix.

La réalisation et la mise en service de Superphénix constituent une étape importante pour le démarrage commercial de la filière de surrégénérateurs. Déjà des études préliminaires ont été lancées en France pour la définition des premières tranches d'une série qu'EDF envisage de commander dans un délai convenable après Superphénix pour profiter au maximum de l'expérience qu'apporteront sa construction et son exploitation.

Parallèlement à la construction des centrales un effort très important est consacré à la mise en œuvre du cycle de combustible des surrégénérateurs. Il passe bien sûr par l'étape essentielle que constitue à l'origine le retraitement des combustibles irradiés dans les réacteurs à eau ordinaire d'où est extrait le plutonium, et se termine par le conditionnement et le stockage des déchets qui en constitue l'étape ultime. Une solution satisfaisante de ce dernier problème est une condition nécessaire et prioritaire de tout programme nucléaire et nous y engageons en France des efforts considérables.

Les résultats que nous avons obtenus jusqu'ici en France et les perspectives encourageants qui apparaissent pour le débouché commercial à moyen terme des surrégénérateurs sont autant d'incitations pour les pays européens à s'associer entre eux.

C'est ainsi que dans le courant de l'année 1974, un ensemble très complet d'accords ont été conclus entre l'Italie et la France associant étroitement et sur tous les plans ces deux pays pour le développement à venir des réacteurs rapides.

C'est également le cas des accords qui ont été signés en juillet 1977 et qui ouvrent la voie à une très étroite coopération entre la France et l'Allemagne, tant en ce qui concerne la recherche et le développement que les travaux d'ingénierie et les activités de caractère industriel. Rappelons que de son côté, l'Allemagne est liée dans ce domaine à la Belgique et à la Hollande.

Ainsi s'effectue, sur le plan européen, une concentration progressive des efforts et des moyens. On doit souhaiter qu'elle s'amplifie et s'approfondisse encore car elle est un gage important d'efficacité et de succès pour l'avenir des surrégénérateurs qui constituent pour l'Europe un atout décisif pour satisfaire à ses besoins futurs en énergie.

### Ungleiche Ellen

In Paris ist soeben ein internationaler Kongress der Strahlenschutz-Fachleute zu Ende gegangen. Er hat den hohen Stand des Wissens auf diesem Gebiet bestätigt. In ihren Diskussionen ist den Tagungsteilnehmern klar geworden, dass die Anwendung ihrer Methoden auf andere Gebiete der Technik dringend gefördert werden sollte. Damit liesse sich die Sicherheit am Arbeitsplatz allgemein wesentlich verbessern. Der Präsident des Kongresses fasste das kurz so zusammen:

«Seit mehr als 5000 Jahren braucht die Menschheit das Kupfer, ohne genau zu wissen, wie schädlich es ist. Das Plutonium hingegen, das man erst seit 25 Jahren braucht, kennt man durch und durch. Wir müssen etwas unternehmen, damit die Strahlenschutzmethoden auch anderswo zum Einsatz kommen. Die Verarbeitung radioaktiver Metalle nimmt man in geschlossenen Apparaturen vor. Hier sind die Arbeiter bestens geschützt; die Stahlverhüttung jedoch fordert regelmässig Todesopfer. Das ist nicht normal. Nicht normal ist auch der Ölteppich von Ekofisk und die Vergiftung von Seveso. Von den meisten giftigen Stoffen der Chemie weiss man ja nicht einmal, wie man die Giftigkeit messen soll. Man weiss nur, ob ein Stoff tödlich wirkt oder nicht. – Und das ist wirklich zu wenig.»

SVA

# „Mit dem Mettler KWT10 haben wir endlich den Automaten, den wir für die zuverlässigen Kontrollen unserer Tabletten brauchen.“

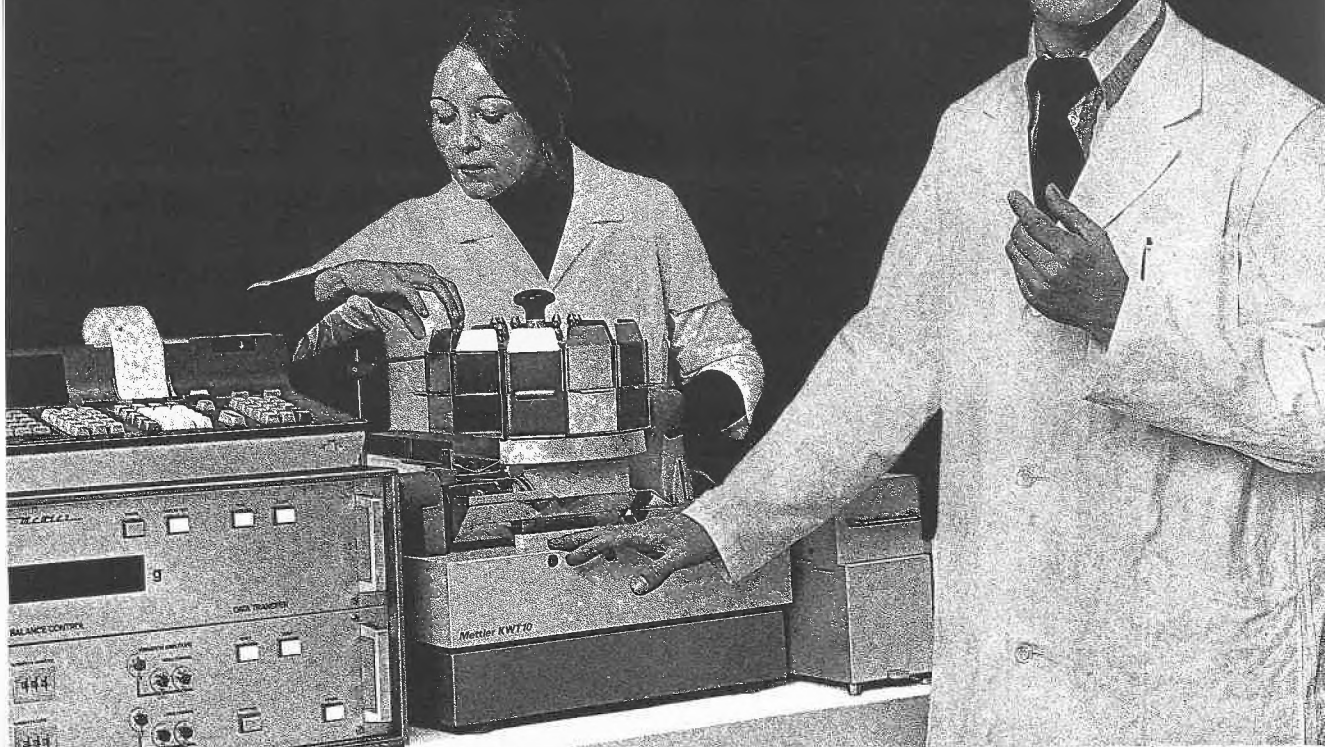
Das vollautomatisierte Wägesystem von Mettler kontrolliert unsere pharmazeutischen Produkte sozusagen im «Alleingang». Der KWT10 erfasst nämlich nicht nur die genauen Wägedaten, sondern wertet sie gleichzeitig auch aus. Alle Resultate erhalte ich exakt ausgedruckt auf einem Messstreifen. Identisch und unverfälschbar. Für die Fabrikationskontrolle wie für die Qualitätsdokumentation. Damit entsprechen wir den gesetzlichen Vorschriften. Menschliche Fehlerquellen sind ausgeschlossen.

Ich brauche natürlich nicht selbst an der Kontrollanlage zu sein. Die ausgedruckten Angaben auf dem Messstreifen sind so eindeutig, dass sie von angelernten Hilfskräften sofort erfasst werden. Sollten die Werte nicht innerhalb der Toleranzgrenze liegen, werde ich verständigt. Ich entscheide dann, um wieviel die Fabrikationsmaschinen korrigiert werden.“

Auch Sie können mit dem KWT10-Wägesystem die Fabrikationsqualität sichern, Produkte vollautomatisch nach Gewicht sortieren und Unkosten einsparen. Lassen Sie den Mettler Spezialisten zu einem unverbindlichen Beratungsgespräch zu sich kommen.

**METTLER**

**Massgebend für Wägen und Messen**



Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee-Zürich, Switzerland, Tel. (01) 87 63 11  
Mettler-Waagen GmbH, D-63 Giessen 2, Postfach 2840, BRD, Tel. (06 41) 58 41  
Mettler Instrumenten B.V., Postbus 68, Arnhem, Holland, Tel. (085) 45 20 01  
Mettler Instrument Corporation, Box 100, Princeton, N.J. 08540, USA, Tel. (609) 448-3000

6176.71

Ende September 1977 erschien

**Handbook of Chemistry  
and Physics 1977/78**

Bestellungen an

**Wepf & Co.** Buchhandlung  
Eisengasse 5, 4001 Basel  
Tel. 061 256377, Telex 62027

58th Edition ca. Fr. 125.—

Leserdienst 11

## Kühl-Zellen Tiefkühl-Zellen Klima-Zellen

in allen Grössen



Anschlussfertig

Ohne störende Umtriebe in

wenigen Stunden aufgestellt

Jederzeit wieder zerlegbar

Problemlos zu vergrössern

Ein Schweizer Produkt,

entwickelt und fabriziert von

**ROSENMUND AG**

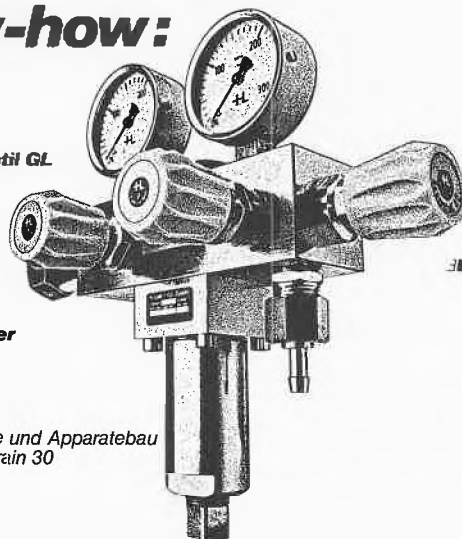
4410 Liestal, Gestadeckplatz 6  
Telefon 061-91 91 55

Leserdienst 12

## Im neuen Lüdi Hoch- druck-Reduzierventil steckt eindeutig mehr als modernes Design und technisches Know-how:

Neu:

HD-Reduzierventil GL



Wir denken weiter

**+LÜDI**

H. Lüdi + Co.

Gasschweissgeräte und Apparatebau

8052 Zürich, Buhnrain 30

Telefon 01 50 45 60

## das Baukasten-System!

Leserdienst 13



**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

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 5. November 1977 im neuen Chemie-Gebäude der Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern

#### Programm:

- 10.00 Begrüssung (Dr. M. Rutishauser)  
 10.05 Die Chemischen Institute – Gestern und Heute (Prof. Hs. Nitschmann)  
 10.20 Das Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie (Prof. E. Schumacher)  
 10.30 Umweltforschung am Institut für Anorganische Chemie (Prof. P. Schindler)  
 11.00 Kaffeepause  
 11.20 Das Institut für Organische Chemie (Prof. R. Scheffold)  
 11.30 Massenspektrometrie organischer Verbindungen an der Universität Bern (PD U. P. Schlunegger)  
 12.00 Das Institut für Biochemie (Prof. P. Zahler)  
 12.10 Plasminogen und Plasmin als Schlüsselsubstanzen des fibrinolytischen Systems (Prof. E. Rickli)  
 13.00 Mittagessen im Restaurant Schweizerbund  
 14.30 bis 16.30 Besichtigung der Chemischen Institute

Die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes erhalten persönliche Einladungen.

Aus organisatorischen Gründen ist eine Anmeldung für das Mittagessen und die Besichtigung *unbedingt* nötig.

Kontaktadresse: Dr. H. Pfander, Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern.

## Chronik

*Université de Genève.* Dr. Jacques Deshusses, Extraordinarius für Biochemie, wurde auf den 1. Oktober 1977 zum ordentlichen Professor befördert. – Dr. Michael Green wird auf den 1. Dezember 1977 zum ordentlichen Professor für organische Chemie ernannt.

*Universität Zürich.* PD Dr. Stanislav Veprek erhält auf Beginn des Wintersemesters die *venia legendi* für anorganische Chemie.

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.* Dr. Klaus Müller, Forschungsmitarbeiter, erhält die *venia legendi* für organische Chemie.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft.* 10. November 1977: Professor Dr. C. A. Grob (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), Struktur und Reaktivität – Tatsachen und Meinungen (um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannis-Ring 19).

*Berner Chemische Gesellschaft.* 16. November 1977: Dr. F. W. Wehrli (Varian AG, Zug), Strukturaufklärung organischer Verbindungen mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie (um 17.15 Uhr im Hörsaal Nr. 481 des Instituts für Organische Chemie, Freiestrasse 3).

*Chemische Gesellschaft Fribourg.* 25. Oktober 1977: Professor Dr. G. Geier (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH

Zürich), Säure-Base-Katalyse: Protonen- und Methylquecksilber-Komplexe. – 8. November 1977: Professor Dr. M. Hesse (Institut für Organische Chemie der Universität Zürich), Die Zip-Reaktion: Eine neue Methode zur Synthese macrocyclischer Polyaminolactame (jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute).

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 2. November 1977: Professor Dr. S. Hünig (Institut für organische Chemie der Universität Würzburg), Ein allgemeines Strukturprinzip für stufenweisen Elektronentransfer. – 16. November 1977: Professor Dr. R. Scheffold (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), Stereoselektive Reaktionen mit planaren Metallkomplexen (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes [Altbau] der ETH Zürich).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 3. November 1977: Professor Dr. K. Hauffe (Physikalische Chemie der Universität Göttingen), Über triboelektrische Effekte an Zinkoxid (um 17.15 Uhr im Hörsaal NW F 82, Clausiusstrasse 25).

### Ausland

#### 11. Internationale Konferenz der chemischen Gewerbe

Die Gesellschaft für industrielle Chemie – *Société de Chimie Industrielle* – organisiert unter der Schirmherrschaft des Europäischen Verbandes des chemischen Apparatebaues – *Fédération Européenne du Génie Chimique*, die 11. Internationale Konferenz der chemischen Gewerbe, welche in Paris-La Défense, im Ausstellungspalast des CNIT – *Centre International des Industries et des Techniques*, vom 6. bis 9. Dezember 1977 anlässlich der Ausstellung Interchimie (Paris CNIT vom 5. bis 10. Dezember 1977) stattfinden wird.

Im Verlaufe dieser Veranstaltung zu dem allgemeinen Thema «Der chemische Apparatebau und die Verwertung der Abfälle», werden Vorträge in 9 Sektionen gebracht werden:

- anorganische und Bergbauabfälle
- hüttenmännische Abfälle
- städtische Abfälle und Schlämme
- vegetabile Abfälle
- verschiedene organische Abfälle, Wiedergewinnung von Lösungsmitteln und Ölen
- Kunststoff- und Gummiabfälle
- radioaktive Abfälle
- Ausscheidung toxischer Reste
- wirtschaftliche und soziale Aspekte

Es ist auch ein Tag über «Informatik und Automatik in der industriellen Chemie» vorgesehen. Er wird es ermöglichen, den augenblicklichen Zustand der theoretischen und praktischen Kenntnisse vorzutragen, die für einen rationellen Betrieb der Computer im chemischen Apparatebau und in der chemischen Industrie erforderlich sind.

*Auskünfte:* Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, F-75007 Paris

#### EUCHEM Konferenz über Stereochemie

In der Woche vom 30. April bis 6. Mai 1978 wird auf dem Bürgenstock die 14. EUCHEM Konferenz über Stereochemie stattfinden. Die Teilnehmerzahl ist begrenzt. Interessenten werden gebeten, ihre Anmeldungen bis spätestens 15. Januar 1978 an den Präsidenten zu richten:

Prof. H. A. Staab, Max-Planck-Institut, Organisch-chemische Abteilung, Jahnstrasse 29, D-6900 Heidelberg.

## Buchbesprechungen

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk, Band 43, Borverbindungen.

Teil 12: Carborane 4. XIV + 306 Seiten. K. Niedenzu und K.-C. Buschbeck. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 661,-.

Teil 13: Bor-Sauerstoff-Verbindungen 1. XVI + 239 Seiten. Redakteure: K. Niedenzu und K.-C. Buschbeck. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 551,-.

Im Anschluss an die Bände «Borverbindungen» 7 und 8, welche Boroxide, Borsäuren und Borate behandeln, werden im vorliegenden Teil 13 und einem demnächst erscheinenden Band die restlichen Bor-Sauerstoff-Verbindungen besprochen. Die wichtigsten drei Kapitel sind folgenden Substanzklassen gewidmet:

- Boratkomplexe mit Polyolen, Kohlenhydraten, Hydroxycarbonsäuren usw.
- Tris(organyloxy)borane  $B(OR)(OR')(OR'')$
- Boroxine  $(-BR-O-)_3$

Im ersten Kapitel stehen lösungsschemische und thermodynamische Aspekte im Vordergrund, während in den beiden andern vor allem spektroskopische Daten zusammengestellt werden. In Einzelfällen werden herausgegriffene Verbindungen, z.B.  $B(OCH_3)_3$  sehr ausführlich besprochen.

Teil 12, der vierte und letzte Band über Carborane behandelt in seinen zwei umfangreichsten Abschnitten die C- und die B-substituierten Carborane, wobei die Substituenten systematisch in der Sequenz sauerstoffhaltige, heterocyclische, nicht-metallische, metallische Substituenten angeordnet sind. Zur übersichtlichen Gruppierung der für den «Nicht-Carboraniker» verwirrenden Fülle von Einzelinformationen wird in diesem Band sehr ausgiebig Gebrauch von Tabellen gemacht.

In beiden Bänden ist die Literatur bis Ende 1975 ausgewertet.

A. Ludi

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Molybdän. Ergänzungsband, Teil B2: Verbindungen von Molybdänoxiden mit Oxiden anderer Metalle. Hauptredakteur: K. Swars. XLIV + 320 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 682,-.

Der Band setzt die in Teil B1 begonnene Beschreibung der wasserfreien Molybdän-Sauerstoff-Verbindungen fort. Während beispielsweise Erdalkalimolybdate wenig Aufregendes bieten, sind die Verbindungen  $M_2(MoO_4)_3$  ( $M = Pr-Hf$ ) wegen des Auftretens von metastabilen Zuständen, die bei Raumtemperatur ferroelastisch und ferroelektrisch sind, in den letzten Jahren intensiv untersucht worden. Grösseres Interesse fanden in letzter Zeit auch mit Seltenerdmetallen dotierte Verbindungen vom Typ  $M^I M^{III}(MoO_4)_2$ , die in Lasern verwendet werden können. Die Literatur ist bis Ende 1974 ausgewertet.

P. Schindler

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Teil 4: Zinn-Organische Verbindungen. Ergänzungswerk, Band 35: Organozinnhydride. Hauptredaktor: H. Bitterer. XIX + 134 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 311,-.

Nach den kürzlich im Rahmen des Ergänzungswerks zur 8. Auflage erschienenen drei Bänden «Zinn-Organische Verbindungen» Teil 1 bis 3, welche den einkernigen Zinntetraorganyle gewidmet waren, werden im vorliegenden Teil 4 Organozinnhydride behandelt. Es werden in diesem Band nur Verbindungen berücksichtigt, in denen Zinn mindestens einen über Kohlenstoff gebundenen Kohlenwasserstoffrest und ein, zwei oder drei Wasserstoff-

atome als Liganden enthält. Dass die Organozinnchemie in der letzten Zeit einen gewaltigen Aufschwung erlebt hat, wird durch die Tatsache dokumentiert, dass im vorliegenden Band die Zahl der Literaturzitate von Arbeiten, welche mehr als fünfzehn Jahre alt sind, verschwindend klein ist. Die Mannigfaltigkeit der Chemie der Organozinnhydride ist in übersichtlicher Weise tabellarisch dargestellt. Die Literatur ist bis Ende 1974 ausgewertet.

H. U. Güdel

### Organic Reactions

Vol. 24. By W. G. Dauben et al. Verlag John Wiley + Sons Ltd., Chichester. IX + 431 pages. Bound £ 19.90.

Der vorliegende Band 24 dieser wohlbekannten Serie enthält vier umfangreiche Kapitel, von denen zwei eine Neufassung von und Ergänzung zu älteren darstellen.

In Kapitel 1 behandeln A. J. Birch und D. H. Williamson (Canberra, Australien) die katalytische Hydrierung mit homogen löslichen Katalysatoren, eine Methode, die erst seit etwa zwölf Jahren allgemein bekannt geworden ist. Die Literaturliste, abgeschlossen auf Ende 1974, enthält bereits 344 Zitate!

In Kapitel 2 fasst J. McMurry (Santa Cruz, Kalifornien) Ester-spaltungen via  $S_N2$ -artige Entalkylierungen zusammen, wovon die Halolyse mit LiI in Lutidin wohl die bekannteste Methode geworden ist.

Kapitel 3 enthält die sogenannte Meerwein-Arylierungsmethode von Olefinen, verfasst von C. S. Rondestvedt jr. (du Pont de Nemours, Wilmington), demselben Autor, der diese Reaktion erstmals in «Org. R.» Vol. 11 (1960) zusammengefasst hatte. Die bedeutende Erweiterung, die diese auch industriell wichtige Reaktion seitdem erfahren hat, beruht zu einem grossen Teil auf russischen Arbeiten.

Das Kapitel 4, erneut verfasst von N. Rabjohn (University of Missouri), behandelt die Selendioxyd-oxydationen und ist ebenfalls eine Neufassung und bedeutende Erweiterung seines entsprechenden Kapitels in «Org. R.» Vol. 5 (1949). Es ist wegen der grossen Bedeutung von Selendioxyd als Reagens in der Organischen Chemie sehr umfangreich geworden und bringt nicht weniger als 634 neue Zitate. Es enthält auch die neuen Befunde über En-artige Reaktionen an Isopropylidengruppen, welche stereospezifisch zur (E)-Oxydation führen.

Aufbau, Präsentation und Ausstattung des neuen Bandes entspricht dem hohen Standard seiner Vorgänger. C. H. Eugster

### Lecture Notes in Chemistry

Introduction to Elementary Molecular Orbital Theory and to Semiempirical Methods. By Georges Henry Wagnière. Band 1. 109 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Paperback DM 14,80.

Unter dem Titel «Lecture Notes in Chemistry» will der Springer-Verlag eine Reihe von preiswerten Bändchen herausgeben (der Autor erhält kein Honorar!), in denen vorläufige Fassungen von Original-Arbeiten und Monographien, Vorlesungsskripten, Seminarunterlagen oder Sitzungsberichte einer breiteren Interessengruppe zugänglich gemacht werden sollen.

Beim ersten Band handelt es sich um die Reinschrift der Vorlesungsunterlagen eines Kurses über die Anwendung einfacher empirischer und semi-empirischer Orbitalmodelle, welcher von Prof. G. Wagnière regelmässig an der Universität Zürich abgehalten wird. Es besteht kein Zweifel darüber, dass es sich hier um einen wirklich geglückten Versuch handelt, den Studenten schrittweise mit der «Hierarchie» der einfachsten und weniger einfachen Molekülorbital-Modelle vertraut zu machen, indem er vom elementaren Hückelschen Verfahren ausgehend über die Mehrelektronen  $\pi$ -Modelle zu den SCF-Verfahren und von dort schliesslich zu jenen semi-empirischen Methoden geführt wird, in denen alle Valenzelektronen gleichzeitig berücksichtigt werden. Von besonderem Reiz ist es, dass hier nicht einfach mit den üblichen und später absolut unvermeidbaren mathematischen Hilfsmitteln die Arbeitsformeln formal hergeleitet und dann vertrauensvoll angewendet werden, sondern dass mit einfachsten,

auch für den Anfänger überschaubaren Formeln gearbeitet wird. Die Puristen werden wohl die fehlende «Eleganz» bedauern, aber diese wird mehr als wett gemacht durch den Einblick, den der Neuling in die quantenchemischen Verfahren gewinnt, wenn er diese unter kundiger Führung, sozusagen auf dem Fussgängerpfad durchwandert. Vermutlich wird es trotzdem für den Anfänger nicht ganz einfach sein, das Bändchen ohne Hilfe in der stillen Kammer durchzuarbeiten, aber dazu war es sicher nicht gedacht. Als Grundlage einer Vorlesung und als Skriptum für den Teilnehmer ist es vorzüglich.

Der als Anwendungsbeispiel gedachte Abschnitt spiegelt die Interessen des Autors wieder: er ist dem Problem der optischen Aktivität organischer Verbindungen, den Auswahlregeln elektrozyklischer Reaktionen und den Perimetersystemen mit alternierenden Bindungslängen gewidmet.

Gesamthaft gesehen eine recht erfreuliche Ergänzung der MO-theoretischen Literatur, die sicherlich gerne verwendet wird.

Bei einer Neuauflage könnten dann die wenigen kleineren Fehler ausgemerzt werden, deren Auffinden eine hübsche Aufgabe für den Lernenden abgibt.

*E. Heilbronner*

### Struktur und Verhalten von Molekülen im Raum

*G. Natta und M. Farina.* VI + 248 Seiten. Deutsch von *P. Schmid.* Verlag Chemie, Weinheim 1977. Broschiert DM 38,-.

Diese Einführung in die Stereochemie richtet sich an Biologen, Physiker und Chemiker anderer Fachrichtungen, kann aber durchaus auch von interessierten Laien genossen werden. Das Werk präsentiert sich ansprechend illustriert und gut gegliedert, und ist, ein sympatisches Detail, konsequent in SI-Einheiten gehalten. In unterhaltend geschriebenen historischen Einführungen, die sich, erstaunlich für ein Lehrbuch, mit den Personen der Forscher ebenfalls auseinandersetzen, wird der Leser an die Themen der einzelnen Kapitel herangeführt. Das Buch beginnt mit einer historischen Übersicht über die Stereochemie, in der unter anderem die Geburt des Konzepts des tetrahedralen Kohlenstoffatoms in amüsantem Detail beschrieben wird. Es folgen ein Kapitel über quantenchemische Grundbegriffe, aus dem man vielleicht die Darstellung Chladnischer Klangfiguren als simples und hübsches mechanisches Analogon zu Lösungen der Schrödinger Gleichung erwähnen sollte, und eine kurze Beschreibung der Faktoren, die die Form von Molekülen beeinflussen, von der chemischen Struktur bis zur Konformation, wobei hier besonders die Einführung in die Konformation von Steroiden hervorzuheben ist. Das nächste Kapitel, wohl das beste des Buches, beschäftigt sich mit molekularer Symmetrie. Symmetrieelemente und -operationen werden anhand der Buchstaben des Alphabetes in hervorragender Weise illustriert und Chiralität, in wohlwollendem Gegensatz zu vielen anderen Texten, rigoros definiert. Ein Abschnitt zur Dynamik chemischer Reaktionen führt dann bis zu asymmetrischen Synthesen, mit einer sehr klaren Darstellung des Konzepts der Prochiralität, und schliesslich zu den Woodward-Hoffmann-Regeln, wo natürlich die Grenzen dieser Einführung räscher zutage treten. Die Stereochemie makromolekularer Stoffe wird darauf anhand der einfachsten Vinylpolymeren erläutert, ein Paragraph über Morphologie und mechanische Eigenschaften wirkt jedoch etwas zusammenhanglos. Das Kapitel über biologische Makromoleküle rundet die Beschreibung von Polymeren ab. Schliesslich hat der Leser Gelegenheit, durch eine anregende Sammlung verschiedener moderner Aspekte mit Anwendungen des Stoffes vertraut zu werden. Ein etwas zu spekulativer Abschnitt über den Ursprung des Lebens schliesst das Werk ab.

Zusammenfassend scheint es dem Schreibenden, dass die wenigen negativen Punkte, wie die manchmal etwas ungewöhnliche deutsche Nomenklatur oder die im Lichte neuester Erkenntnisse überbewertete Aussagekraft der üblichen Polymer-Röntgenfaserdiagramme, durch die vielen positiven Eindrücke des Werkes mehr als wettgemacht werden.

*U. W. Suter*

### Vapor-Liquid-Equilibrium Data Bibliography

Supplement I. Von *I. Wichterle, J. Linek, E. Hala.* VII + 333 Seiten. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Oxford, New York 1976. Gebunden US \$ 39.95.

Es ist dies der erste Ergänzungsband zum 1973 erschienenen Hauptwerk. Er enthält die Literatur über Flüssig-Dampf-Gleichgewichte von Mehrkomponentensystemen des Zeitraumes vom Januar 1973 bis zum Dezember 1975. Er besteht aus einem Tabellenteil, in welchem die Summenformeln der Komponenten der zitierten Mischungen nach dem Hillschen System geordnet sind. Um eine bestimmte Mischung zu finden, wird die Summenformel einer beliebigen Komponente aufgesucht. Unter ihr sind in der Tabelle alle übrigen Mischungskomponenten angeführt. Daneben befindet sich in einer weiteren Kolonne die Referenznummer, welche auf die Literaturangabe im zweiten Teil des Buches verweist (über 1000 Zitate). Das Werk enthält keine Messwerte, sondern führt lediglich zur Originalliteratur.

*H. Arm*

### Ion Cyclotron Resonance Spectrometry

By *T. A. Lehmann* und *M. M. Bursey.* XI + 230 pages. John Wiley + Sons Ltd., New York/Sydney/Tokyo/Mexico. Bound £ 17.-

Für den Durchschnittschemiker ist der Begriff «Massenspektroskopie» mit einer Analysetechnik verbunden, bei der man extrem wenig Substanz mit Elektronen beschiesst, die dabei entstehenden Bruchstücke sammelt und versucht, aus dem Puzzle eine Struktur herauszudestillieren. Vor allem der organische Chemiker macht sich wenig Gedanken darüber, dass es sich dabei um Ionen handelt und dass diese Ionen in ähnlicher Weise reagieren könnten wie die Ionen in Lösung, mit denen er täglich zu tun hat.

Die Massenspektroskopie hat sich aber in den letzten Jahren stark ausgeweitet. Unter den wesentlichen Forschungsgebieten, die neu erschlossen wurden, befindet sich auch das Studium der Reaktionen von Ionen mit Molekülen. Das klassische Instrument zur Durchführung solcher Untersuchungen ist das Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometer (ICR-MS). Das vorliegende Buch ist meines Wissens das erste, das versucht, das Gebiet gesamthaft zu behandeln. Um es gleich vorweg zu nehmen: das Buch wird sicher nicht ein Standardwerk werden. Der Umfang reicht dazu nicht aus und der Aufbau ist nicht genügend systematisch. Der massenspektrometrische Teil, der etwa die Hälfte des Volumens ausmacht, wird demjenigen, der sich für Ionenreaktionen interessiert, wenig bieten. Der chemische Teil ist aber beinahe eine obligatorische Lektüre für jeden Chemiker, der mit Ionen in Lösung arbeitet. Es ist erstaunlich, wie in kurzer Zeit von relativ wenigen Leuten die Kinetik von nichtsolvatisierten Ionen herausgearbeitet worden ist. Ein sehr grosses Zahlenmaterial über beispielsweise Aciditäten und Basizitäten wurde zusammengetragen und kann mit den Werten verglichen werden, die in Lösung bekannt sind. Diese Konfrontation ist für jeden, der mit Ionenreaktionen in Lösung zu tun hat, als Denkanstoss dermassen wertvoll, dass ein Durcharbeiten durch die entsprechenden Kapitel dieses Werkes wärmstens empfohlen werden kann, obschon es sich (leider) nicht um leicht verdaubare Kost handelt.

*T. Gäumann*

### Neue Zeitschriften

«Computers & Chemical Engineering». This quarterly periodical, edited by Pergamon Press (Oxford, New York, Paris, Frankfurt) is intended primarily as a journal of record for new developments in the application of computers to chemical engineering problems. Subject areas to be covered include process synthesis, analysis and design; dynamic analysis and control of chemical processes; design methods for chemical engineering equipment, including chemical reactors, distillation columns, extractors, etc.; numerical analysis in chemical engineering science.

Demands for free sample copies and subscription inquiries can be addressed to the nearest Pergamon Office.

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Perkin-Elmer Flüssig-Chromatographie-Systeme Serie 3

Die Serie 3 der Flüssig-Chromatographie-Systeme vereinigen den neuesten Stand der Flüssig-Chromatographie mit den Vorteilen der modernen Elektronik, der Mikroprozessor-Technik. Die Einheiten sind modular aufgebaut, deshalb können unterschiedliche, auf das jeweilige Anwendungsproblem zugeschnittene Gerätekombinationen zusammengestellt werden.

Die Messplätze der Serie 3 enthalten immer das mikroprozessorgesteuerte Zwei-Pumpensystem, das sowohl niedrige Strömungen für analytische, als auch hohe Strömungen für präparative Anwendungen liefert. Die Serie 3 wurde in erster Linie für die Durchführung präziser qualitativer und quantitativer Analysen entwickelt. Damit bietet sie natürlich auch alle technischen Voraussetzungen, die zur Lösung von Routineproblemen benötigt werden.

Der hohe Bedienungskomfort und die Flexibilität bei der Wahl der Parameter – z.B. lineare und nichtlineare Gradientenprogramme, einstellbare Maximal- und Minimal-Drucklimiten, Betrieb mit Autosampler und Auswertesystemen – (z.B. Sigma 10 mit Printer/Plotter) – sind nur einige Vorteile der Mikroprozessor-Steuerung. Die Geräte der Serie 3 sind an alle gängigen kommerziellen Detektorsysteme anschliessbar. Zu allen Geräten werden viele Zubehörteile angeboten.

Nähere Informationen erhalten Sie von Ihrem nächstgelegenen Perkin-Elmer Büro in Küsnacht/ZH, Lausanne und Basel oder mit

Leserdienst 15

### Chemische Untersuchungen, Elementar- und Instrumentaranalysen, Qualitätsprüfungen

Fast in jedem Betrieb tauchen sporadisch chemische Probleme auf, die aus eigener Kraft – infolge Zeit- und Personalmangel oder unzulänglicher apparativer Einrichtungen – nicht ohne weiteres fachgerecht bearbeitet werden können. Ausserdem fallen häufig Qualitätskontrollen von Rohstoffen, Zwischen-, Neben- und Endprodukten, unbekanntenen Fraktionen und Rückständen oder supplementären Erzeugnissen an, die sich extern effizienter lösen lassen.

Für diese und ähnliche Fälle unterhält ein neutrales chemisch-analytisches Laboratorium seit über 7 Jahren einen Dienstleistungsbetrieb, der in letzter Zeit auch für die Übernahme von chem. Materialprüfungen, Entwicklungsaufgaben, Applikationsprüfungen, die Aufklärung der Zusammensetzung unbekannter Verbindungen, Recyclinganalysen, die Ausarbeitung von Analysenvorschriften, Expertisen etc. ausgebaut wurde. Es werden – wenn immer möglich – auch «individuelle» Aufträge aus allen Industriebereichen übernommen, die nicht routinemässig bearbeitet und keiner eindeutigen Fachrichtung zugeordnet werden können.

Bevor man also selbst chemisch-analytische Probleme oder Entwicklungsaufgaben – teilweise mit neuen Investitionen und Mitarbeitern – zu bearbeiten beginnt oder auch, wenn unerwartet eine analytische Aussage über bestimmte Produkte benötigt wird, ist es deshalb stets ratsam, sich über diesbezügliche Möglichkeiten eines externen Dienstleistungslabors zu erkundigen. Detaillierte Auskünfte und weitere Informationen sind erhältlich über:

Leserdienst 16

### Uvikon 800 – ein Zweistrahl-Photometer von Kontron

Bei diesem modernen Zweistrahl-Photometer handelt es sich um ein Gitterspektralphotometer, UV/VIS, das mit dem weiten Wellenlängenbereich von 195–850 nm eine überdurchschnittliche Anwendungsflexibilität und Einsatzbereichsvielfalt für die Routine und Forschung bietet.

Das überragende Preis/Leistungsverhältnis wird dem Uvikon 800 in kurzer Zeit zur verdienten Beachtung und zum sicheren Erfolg verhelfen.

Das von der Funktion diktierte, klare Design und die angenehme Farbgebung lassen das Gerät auch formal ausstrahlen, was es verkörpert: ein modernes, universelles Hilfsmittel der Forschung. Die folgenden Spezifikationen werden den Fachmann überzeugen:

- 4-stellige Digitalanzeige für % T, ABS und Konzentration
- Grosser Probenraum für maximale Schichtdicke von 10 cm
- PM-Alarm (Photomultiplier) tritt in Aktion, sobald unkorrekte Energieverhältnisse herrschen (z.B. zu hohe Absorption des Lösungsmittels, mangelnde Energieabstrahlung der Lichtquellen)
- Automatischer digitaler Nullabgleich
- Konzentrationseinstellung bis Faktor 10
- Schreiber Ausgang mit eingebauter Skalenspreizung von  $0.5 \times$  bis  $10 \times$
- Spektrale Bandbreiten wählbar von 0,20 nm bis 4,0 nm
- Wellenlängenvorschubgeschwindigkeiten

– mit Schrittschaltmotor wählbar von 10 bis 300 nm/min.

– Drucktaste zum präzisen Setzen der Wellenlänge

Noch weitere Vorteile, die das Anwendungsspektrum verbreitern und die Funktionssicherheit optimieren, zeichnen dieses besondere Photometer aus:

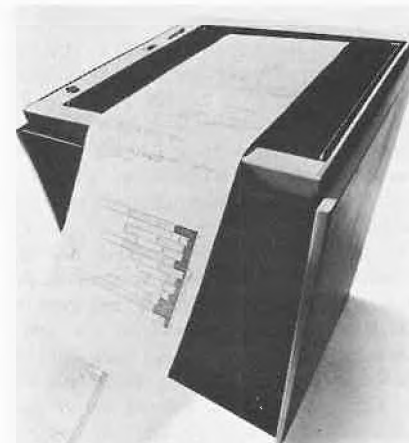
- Vollausgebautes Zuberhörprogramm
- Automatische Lampenumschaltung ohne störende Peaks
- Hohe Abgleichgeschwindigkeit dank hoher Chopper-Frequenz.
- Auch dieses Gerät ist mit der bekannten Kontron Vollgarantie (natürlich auch für die Lichtquellen) erhältlich.

Preis bei Kontron AG Zürich: Fr. 16600.– (exkl. Wust)

Leserdienst 17

### Neuer Printer/Plotter von Varian: Statos™ 42 mit zwei wählbaren Rasterformaten

Varian Graphics, Erfinder von elektrostatischen Printer/Plottern der Statos-Serie, präsentiert ein neues Modell aus der 42er-Baureihe, bei dem der Anwender je nach Arbeitsbedarf zwischen zwei verschiedenen Rasterformaten wählen kann.



Gespeicherte Daten lassen sich mit einer Auflösung von 100 Punkten pro Zoll, neu eingegebene wahlweise mit einer solchen von 100 oder 200 Punkten/Zoll in X- und Y-Richtung ausdrucken. Der Hauptvorteil des neuen Modells: Es ermöglicht eine dem jeweiligen Verwendungszweck präzise angepasste Herstellung von Zeichnungen und Texten. Genügt für Übersichtszwecke ein Raster von 100 Punkte/Zoll, so lassen sich mit der doppelten Auflösung absolut druckfähige Dokumente erzeugen.

Das umschaltbare Rasterformat hilft zu dem auch Computer-Speicherraum sparen, da die benötigte Kapazität bei der niedrigeren Auflösung nur einen Viertel dessen beträgt, was beim 200 Punkte/Zoll-Raster erforderlich ist.

Dem EDV-Anwender eröffnet der neue Printer/Plotter von Varian eine interessante Reihe von Einsatzmöglichkeiten wie zum Beispiel in der Medizin, Tomographie, Geophysik, Kartographie, Architektur, Flugzeugkonstruktion, im Werkzeugbau und ganz allgemein in wissenschaftlichen Laboratorien und industriellen Bereichen.

Der Statos™ 42 ist mit einem Mikroprozessor ausgerüstet, der das Schnittstellenproblem vereinfacht und ausserdem die Druck-/Zeichengeschwindigkeit im Hinblick auf eine optimale Ausgangsleistung steuert. Das neue System garantiert über einen weiten Geschwindigkeitsbereich eine bisher nicht gekannte Kontrastqualität und Genauigkeit.

Es lassen sich übrigens auf diesem Printer/Plotter auch bereits bestehende Programme verwenden, wobei die ursprünglich benutzte Auflösung der Daten beibehalten wird. Bei neu eingegebenen Daten kann diese aber nach Bedarf verdoppelt werden.

Erhältlich ist der Statos™ 42 für Papierbreiten von 8, 11, 14<sup>7/8</sup> und 22 Zoll sowie als Schnell- und Langsamdrucker. Sämtliche Modelle sind mit dem patentierten dynamischen Toner-System von Varian ausgerüstet, welches eine hervorragende Druckqualität gewährleistet (tieferes Schwarz).

Controller (Interfaces) stehen für viele Minicomputer zur Verfügung, so zum Beispiel für diejenigen von Varian, Hewlett-Packard, DEC, Data General, Interdata und Modcomp. Ausserdem sind für die On-line-Anwendung die hochentwickelte Software Dataplot III und für die Off-line-Anwendung zum Beispiel die JPR-Software zum Einsatz an einer IBM 360/370 erhältlich. **Leserdienst 18**

### Elektronische Präzisionswaagen mit Datenverarbeitung

Precisa, bekannt durch die Rechenmaschinen, macht sich jetzt auch einen Namen im Bau von elektronischen Präzisionswaagen. Die Precisa Waagen unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, dass sie serienmässig mit einer Einwägehilfe/Kapazitätsanzeige ausgerüstet sind. Was bedeutet diese Exklusivität für den Benutzer? Er weiss immer ganz genau, wieviel freie Wägekapazität ihm zur Verfügung steht. Also auch, wenn er die grosse, gut lesbare 7 Segment Digitalanzeige beim Einwiegen mehrmals durch leichten Druck auf die Tarataste auf 0 gestellt hat.

Im weitem verfügen alle Precisa Waagen über eine optische Stillstandskontrolle, die mithilfe, Ableserfehler zu vermeiden und anzeigt, ob mit dem Wiegen begonnen oder das Resultat abgelesen werden kann. Bei Bei unruhigem Wägeplatz oder speziell für

Tierwägungen kann die Integrationszeit so eingestellt werden, dass trotz Erschütterungen optimale Wägeresultate erzielt werden können.

Sollte es einmal nicht möglich sein, das Wägegut auf die Waagschale zu legen (zum Beispiel bei einer Verdunstungswägung in einem Wärmeschrank) so kann dieses Problem mit der serienmässig eingebauten Vorrichtung für Wägungen unterhalb der Waage gelöst werden.

Alle Precisa Waagen sind für Digital- oder Analog-Ausgang vorbereitet und können u. a. an ein leistungsstarkes Datenverarbeitungssystem mit Drucker angeschlossen werden.

Was die Elektronik anbelangt, hat sich Precisa ihre grosse Erfahrung im elektronischen Rechenmaschinenbau zunutze gemacht und die Waage nach dem neuesten Stand der Technik im Baukastenprinzip gebaut. Das robuste Gehäuse aus Aluminium Druckguss garantiert dafür, dass die Precisa Waagen auch unter härtesten Bedingungen problemlos eingesetzt werden können.

Um dem Benutzer grösstmögliche Flexibilität zu gewährleisten, hat Precisa eine 2-Bereichswaage, Modell Precisa 200 C-2000 DI, entwickelt. Durch Betätigen der Umschalttaste kann entweder der Wägebereich von 200 g mit einer Auflösung auf 0.01 g oder von 2 kg mit einer Auflösung auf 0.1 g gewählt werden. Mit anderen Worten, zwei Waagen in einer.



Weitere Modelle, die zur Auswahl stehen, sind:

- Precisa 300 CI, mit einem Wägebereich von 300 g und einer Auflösung auf 0.01 g.
  - Precisa 2000 DI, mit einem Wägebereich von 2 kg und einer Auflösung auf 0.1 g.
- In der Schweiz ist die Precisa AG durch die Firma Kontron vertreten. Kontron beweist ihr Vertrauen in Precisa mit einer Vollgarantie von 3 Jahren auf alle Waagen.

**Leserdienst 24**

### Orlita Hochdruck-Mikro-Dosier-Membranpumpe Typ DMP = AE

Für kleinste Dosierströme ab 75 ml/h wurde eine Mikro-Dosier-Membranpumpe im Baukastensystem entwickelt, deren Genauigkeit höchste Ansprüche in Forschung und Flüssigkeitschromatographie erfüllt.

Es handelt sich um eine stopfbuchslose thermostatisierbare Membranpumpe deren Dosierleistung 0.75–1500 ml/h bei einem Druckbereich von 0–500 bar beträgt.

Die Förderflüssigkeit wird durch eine Edelstahl-Membrane leakagefrei vom Antrieb getrennt.

Volumenveränderungen können im Stillstand und während des Betriebs stufenlos vorgenommen werden. Regelverhältnis 1:1000 bei einer Dosiergenauigkeit von 0.1%.

Zur Dämpfung der Förderstrompulsation stehen eigens mit kleinstem Totvolumen in Edelstahlausführung entwickelte Dämpfungsglieder zur Verfügung, die eine Glättung des Förderstroms auf ca. 1% Restpulsation ermöglichen, wobei das zu dämpfende Produkt durch ein Membransystem geleitet wird, welches durch ein kompressibles Flüssigkeitsvolumen elastisch abgestützt wird.

Die Pulsationsdämpfer sind in verschiedenen Ausführungen lieferbar: mit angebautes Manometer auf der Seite der Dämpfungsfüssigkeit. Die Förderflüssigkeit durchströmt das Manometer nicht mehr, das heisst *kleines Totvolumen*. Manometer mit oder ohne Grenzwertschalter. Das ganze Baukastensystem, Pumpe und Pulsationsdämpfer zeichnet sich durch günstiges Preis-Leistungsverhältnis aus. Pumpe mit Dämpfer ab Fr. 5000,-. **Leserdienst 25**

### Regma B, vielseitiges Kopiergerät für kleinere Kopierervolumen

Nach sorgfältiger Prüfung hat die Ozalid AG Zürich den Regma B neu ins Verkaufsprogramm aufgenommen.

Der elektrostatische Tischkopierer liefert pro Stunde 360 A4-Trockenkopien zum Stückpreis von 14 Rappen ab Strich- und Halbtonvorlagen oder dreidimensionalen Gegenständen. Neben der Robustheit und Betriebssicherheit wurde bei der Konstruktion des praktisch wartungsfreien Gerätes auch dem modernen Styling grosse Beachtung geschenkt.

Mit einem einzigen Bedienungsknopf wird zugleich der Kopierprozess in Gang gesetzt und auf Einzel- oder Mehrfachkopie geschaltet. Regma B kopiert ohne fahrenden Schlitten, ab ruhendem Original. Er ist, ohne Anwärmezeit, sofort betriebsbereit und schaltet nach Auswurf der Kopie automatisch ab. Problemlos erfolgt auch das Einschleiben der 100 Blatt fassenden Nachfüllkassette mit automatischem Papiereinzug. Durch den günstigen, kurzfristig amortisierbaren Anschaffungspreis kommt Regma B dem Wunsch vieler Kleinbetriebe und



Freischaffenden nach einem wirtschaftlichen Kopiergerät im Direktverfahren entgegen. Im Grossbetrieb unterstützt er den Trend nach dezentralen Kleinkopiergeräten direkt am Arbeitsplatz.

Leserdienst 26

### Digitales Blitzlicht-Stroboskop

Stroboskope machen Bewegungsabläufe sichtbar, die von blossen Auge nicht mehr verfolgt werden können. Starke Lichtblitze werden auf die immer gleiche Stelle des sich bewegenden Teils gerichtet. Das Auge

nimmt nun nur noch das wahr, was während des Blitzes sichtbar ist. Da es zu träge ist, bei hoher Frequenz Einzelbilder aufzunehmen, verschmilzt es diese – das sich bewegende Teil steht scheinbar still, sofern Blitz- und Bewegungsfolge übereinstimmen. Dadurch kann gleichzeitig berührungslos die Drehzahl gemessen werden.

Mit dem Stroboskop lassen sich ebenfalls exakte Leistungs- und Wirkungsgradanalysen von Motoren, Pumpen und Gebläsen durchführen; Messinstrumente, wie Tachometer und Elektrizitätszähler können geeicht werden; Schwingungszahlmessungen ermöglichen das Feststellen von Eigenresonanzen, das Justieren von mechanischen Frequenzfiltern und das Einstimmen von Saiteninstrumenten.

Das *Digistrob* ist eine Weiterentwicklung der herkömmlichen Stroboskope. Die digitale Anzeige der Frequenz erlaubt ein Ablesen von Dreh- und Schwingungszahlen im Bereich von 200 bis 20000 U/min. mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  U/min. Um ein rationelles Arbeiten zu ermöglichen, ist die Blitzlampe über ein flexibles Kabel mit dem Gerät verbunden. Das *Digistrob* ist

ausserdem für externe Auslösung der Blitzröhre durch Schalter, photoelektrische oder induktive Geber ausgerüstet. Mit einem 360°-Phasenschieber kann jede beliebige Stelle des sich drehenden Teils beobachtet werden.



Die Bedienung des *Digistrob* ist einfach. Nachdem der Messbereich gewählt worden ist, wird die Blitzfrequenz an zwei Drehknöpfen erst grob und dann fein eingestellt. Gleichzeitig erscheint auf der Digitalanzeige der Messwert.

Für weitere Information steht zur Verfügung: Leserdienst 27

## Verfahrenstechnik

### Fass-Abfüll- und -Einziehanlagen für toxische und geruchsbelästigende Flüssigkeiten

Für das Ab- oder Umfüllen gefährlicher Flüssigkeiten aus Liefergefässen wird üblicherweise ein Tauchrohr verwendet, das mittels Vakuum oder einer Fasspumpe das Medium ansaugt. Dabei ist es unvermeidlich, dass am Tauchrohr – wenn es nach Beendigung des Abfüllvorganges aus dem Behälter herausgezogen wird – noch Flüssigkeit haftet, welche abtropft oder verdampft. Dies führt zu Geruchsbelästigungen oder kann sogar zu einer ernsten Gefahr für die damit beschäftigten Personen werden.

Zur Vermeidung dieser Unzulänglichkeiten und um eine für die Umwelt gefahrlose Handhabung solcher Vorrichtungen zu gewährleisten, wurde von Catag AG Basel eine Fasseinziehvorrichtung zum Patent angemeldet und in Zusammenarbeit mit Ciba-Geigy weiterentwickelt, welche im wesentlichen aus einer balgartigen Umhüllung des Tauchrohres besteht. Beim Eintauchen in den Behälter wird das Tauchrohr durch Zusammendrücken des Hüllrohres entsprechend freigegeben und beim Zurückziehen schiebt sich das Hüllrohr wieder vollständig über den von der Flüssigkeit benetzten Teil.

Das balgartige Hüllrohr dient gleichzeitig zur Absaugung der auftretenden Gase oder Tropfen, indem es am oberen Teil durch einen Schlauch mit der Abluftventilation verbunden wird. Der untere Teil des Hüllrohres saugt die während des Abfüllvor-



ganges am Spundloch des Fasses austretenden gefährlichen Gase ebenfalls einwandfrei ab. Die Abteilungen Sicherheitsdienst und Umweltschutz der Farben-, Agro-, Chemie- und Pharmaindustrie empfehlen dieses System der Quellenabsaugung, das eine besondere Abfüllkabine überflüssig macht und mit geringstem Platzbedarf installiert werden kann.

In der Praxis bewähren sich zwei Ausführungen:

Die Abbildung stellt die Fassentleerung mittels Vakuum dar, die durch einen aus-

schwenkbaren Ausleger in vertikaler Lage geführt und so ausbalanciert ist, dass die ganze Absaugvorrichtung inklusive Ausleger am Handgriff mühelos auf und ab bewegt werden kann. Leserdienst 28

### Glas im Stahlpanzer

Glas hat neben vielen hervorragenden Eigenschaften – klare Durchsicht, Korrosionsfestigkeit – auch negative Eigenschaften, z.B. die geringe Zugfestigkeit und Sprödeheit.

Man ummantelt Glasteile mit GFK-Harzen und erreicht damit wenigstens ein Zusammenhalten der Glassplitter und verhindert das plötzliche Auslaufen des Inhalts.

Glas im Stahlpanzer, wie man den Chemiewerkstoff Stahlemail auch nennen könnte, stellt demgegenüber einen echten Verbundwerkstoff dar, welcher die Festigkeit von Stahl mit der Korrosionssicherheit von Glas verbindet und dabei nahezu die gleiche thermische Belastbarkeit wie Glas aufweist.

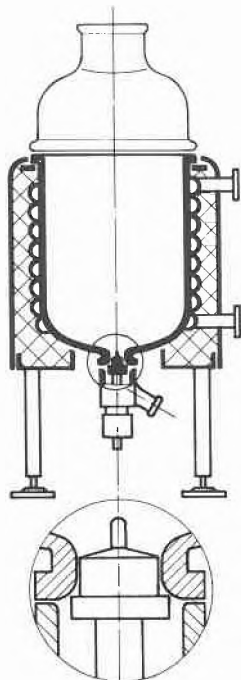
Was jedoch bisher gefehlt hat, das sind Stahlemailbauteile, die sich direkt mit Glasbauteilen kombinieren lassen, Teile also, deren Anschlüsse den Glasbunden nachgebildet sind und mit den üblichen Schellenringen verbunden werden können.

Nun sind solche Teile erhältlich. Als erstes hat der Hersteller eine Reihe von Stahlemailhalbbröckelchen herausgebracht, die neben den Bundflanschen nach dem KF-System noch weitere Vorteile bieten:

1. Dank weiss pigmentierter Emailschiicht wird das durch die Glasteile einfallende

Licht nicht absorbiert. Es resultiert eine ausserordentlich gute Sicht.

- Die Halbroherschlangenausführung lässt Dampfdrücke bis 16 bar zu. Mit flüssigen Wärmeträgermedien werden auch bei tiefen Temperaturen noch sehr gute Wärmedurchgänge erzielt.
- Die Universalisolation mit Glasfaserkern und PU-Hülle lässt ein praktisch verlustfreies Arbeiten von  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $220^{\circ}\text{C}$  zu.
- Der Isoliermantel stellt das kesseltragende Element dar, woran die Rohrbeine oder Tragpratzen montiert sind. Die sonst üblichen, jedoch schwierig abzudichtenden und Wärmebrücken bildenden Tragelemente im Bereich der Isolation entfallen.
- Die Auslauföffnung ist als Blockflansch ausgebildet und erlaubt einen schmutzritzenfreien Abschluss des Kessels durch das Bodenauslaufventil, welches auch mit Pt 100-Thermosonde ausgerüstet sein kann.
- Die Stahlmailausführung bietet eine gegenüber Glas ca. 3- bis 5 mal höhere Heiz- oder Kühlleistung, was den Arbeitsablauf beschleunigt und erhöhte Sicherheit bietet.



Vorerst sind 5 Kesselgrößen in NW 300, NW 400, NW 450 und NW 600 mit Inhalten von 20, 40, 63, 100 und 160 Liter aus laufender Fabrikation erhältlich.

Andere Größen und andere Stahlmail-Bauteile mit KF-Bunden werden im Rahmen der technischen Möglichkeit nach Kundenwunsch angefertigt.

Ein wesentlicher Faktor für das spannungsfreie Aufsetzen von Glasbauteilen ist die Dichtung. Sie muss Vakuum bis ca. 0.1 Torr und Temperaturen bis  $220^{\circ}\text{C}$  aushal-

ten. Dabei muss sie soviel Anfangsplastizität aufweisen, dass sie sich dem Emailflansch anpasst, ohne dass das Glas verspannt wird. Solche Dichtungen wie auch Email-Bodenventile mit Handantrieb oder pneumatisch. Betätigung sind als Zubehör lieferbar.

Für geringe Ansprüche und Arbeiten im alkalischen Gebiet stehen analog gebaute Halbrohr-NIRO-Kessel zur Verfügung.

**Leserdienst 29**

## Neue Adresse

### Wir sind umgezogen

Vom Steinenring an die Schützenmattstrasse ...



Von der Distanz her ein kleiner Schritt, für uns trotzdem ein grosser.

Die personalmässige Vergrößerung erforderte auch eine räumliche Erweiterung. Beinahe im Zentrum, aber doch an ruhiger Lage und mit Blick ins Grüne, an der Schützenmattstrasse 43 im Hinterhaus konnten wir unsere Büro-, Werkstatt- und Lagerräumlichkeiten unter einem Dach vereinigen. Dadurch sind wir in der Lage, Sie noch besser bedienen zu können. Das breitgefächerte Lieferprogramm umfasst folgende Mess-, Steuer- und Regelgeräte: Magnetisch-induktive Durchflussmessung *Altometer*; Emissions- und Immissionsmessung, Wasserqualitäts-Messsysteme, Schlammpegelmessung **KROHNE**; Rauchdichtmessung, Radiometrische Feststoffgehaltsbestimmung, Trübungsmessung, Optoelektronik, Arbeitsschutz *Viscomat*.

Rheometron AG, Schützenmattstrasse 43, Postfach, 4003 Basel, Telefon 061 229911, Telex 63452

TB Ostschweiz: 8531 Thundorf, Telefon 054 9 83 35

## Neue Vertretung

### General-Vertrieb der Produkte-Programme Sordina und Madag-Luchs in neuen Händen

Um sich voll auf die angestammten Fabrikationssektoren konzentrieren zu können, hat sich die *Madag* Maschinen- und Appa-

ratebau Dietikon AG, Dietikon, entschlossen, die 1963 der Maschinenfabrik angeschlossene Sparte Spitalerichtungen sukzessive an geeignete, im Spital- und Laborbereich gut eingeführte Firmen zu übergeben.

In einer ersten Phase hat nun mit Wirkung ab 1. September 1977 die Firma *E. Renggli AG*, Fabrik für Laboratoriumseinrichtungen, Rotkreuz, den Generalvertrieb der Programme *Sordina* (Sterilisationsanlagen, Operationstische) und *Madag-Luchs* (Bettflaschen, Bettflaschenwärmer, Wärmeschränke) übernommen. Renggli ist seit über 30 Jahren eines der führenden Unternehmen für die Einrichtung von Laboratorien im Forschungs-, Industrie-, Spital- und Unterrichtsbereich. Seit 1969 beschäftigt sich dieses Unternehmen auch mit dem Vertrieb einer Reihe von erstklassigen in- und ausländischen Laborapparate-Programmen, die durch die Übernahme der *Sordina*- und *Madag-Luchs*-Produkte eine sinnvolle Ergänzung erfahren. Durch die parallel erfolgte Übernahme qualifizierter Mitarbeiter ist die Kontinuität in der Bearbeitung, wie auch die Gewährleistung eines einwandfreien Kunden- und Service- dienstes gewährleistet. **Leserdienst 36**

## Neue Firmenschriften

### Neuer Katalog «Vitri Labor»

Die Max Richter KG Kunststoffverarbeitung, Mühltal 1 bei Darmstadt, hat einen neuen Gesamtkatalog über das Vitri-Laborgeräte-Programm aus Kunststoff herausgegeben. Der 36seitige Vierfarben-Katalog enthält etwa 850 Artikel-Positionen. Das Programm reicht von Abtropfgestellen bis zu Zentrifugenröhrchen. Neu sind u. a. Urinflaschen-Aufsatz für Frauen, Einmal-Petrischalen, Laborschläuche, Spritzflaschen und eine Wasservollentsalzanlage. Im Katalog-Anhang findet der Praktiker Tabellen über die Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit der verarbeiteten Kunststoffe sowie eine «kleine Materialkunde für die Praxis».

Interessenten erhalten den Katalog mit:

**Leserdienst 37**

### Neues Lieferprogramm

#### «Radioaktive Stoffe Hoechst»

Die Hoechst AG liefert seit vielen Jahren radioaktive Stoffe zur Verwendung sowohl in der Medizin und anderen Bereichen der Wissenschaft als auch in der Technik und Industrie.

Über das derzeitige Angebot an radioaktiv markierten Verbindungen für technisch-wissenschaftliche Zwecke informiert ein jetzt neu herausgegebenes Lieferprogramm. Es enthält auf mehr als 70 Seiten Angaben über rund 350 Präparate und Nuklide. Das Lieferprogramm kann angefordert werden mit: **Leserdienst 38**

## Berichte, Informationen

### Möglichkeiten regionaler Klimaveränderungen durch menschliche Einwirkungen

Die Eidgenössische Kommission Meteorologie des schweizerischen Gebietes Hochrhein/Oberrhein hat einen Zwischenbericht über die Möglichkeiten regionaler Klimaveränderungen durch menschliche Einwirkungen veröffentlicht. Die Kommission ist im Jahre 1975 durch das Eidgenössische Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement eingesetzt worden. Sie steht unter der Leitung von PD Dr. B. Böhlen, dem stellvertretenden Direktor des Eidg. Amtes für Umweltschutz, Bern. Die Kommission hat die Aufgabe, die mögliche Beeinflussung der meteorologisch/klimatischen Verhältnisse durch den Betrieb einer grösseren Anzahl von Kernenergiewerken im Gebiete Hochrhein/Oberrhein abzuklären. Die erforderlichen Untersuchungen werden als «Projekt Climod» durch eine wissenschaftliche Arbeitsgruppe ausgeführt. Der Zwischenbericht behandelt ausführlich die erforderlichen Mittel und Wege zur Lösung der gestellten Aufgabe. Er enthält indessen noch keine konkreten Aussagen über die möglichen Auswirkungen. Zur Abklärung der Auswirkungen von Grossanlagen, wie sie Kernenergiewerke darstellen, müssen alle wesentlichen Komponenten der Energiebilanz, des Wasserhaushaltes und der Schadstoffbelastung im regionalen Rahmen berücksichtigt werden. Während die lokalen meteorologischen Auswirkungen einzelner Kernenergiewerke weitgehend abgeklärt sind, müssen zur gesamthaften Erfassung der durch den Menschen im regionalen Rahmen erzeugten Einflüsse neue Lösungswege gesucht werden. Grundsätzlich bietet sich hierfür die Beschreibung der Auswirkungen mittels physikalischer und mathematischer Modelle an. Parallel dazu müssen die Kenntnisse der regionalen meteorologisch/klimatischen Verhältnisse durch gezielte Messungen erweitert und vertieft werden. Die Messungen sind im Gange. Die Erarbeitung einer gesamtheitlichen Untersuchungsmethodik erwies sich als unumgänglich. Diese erforderte eine Kombination von speziellen Messungen und statistischen Erhebungen, zusammen mit der

Aufarbeitung der Daten und einer Modellierung. Sie stellt einen wesentlichen Schritt zur Lösung der gestellten Aufgabe dar. Infolge der Neuartigkeit der Problemstellung musste diesbezüglich grundlegende Entwicklungsarbeit geleistet werden.

Aufgrund des heutigen Standes der Arbeiten erscheint es möglich, bis Mitte 1978 fundierte Aussagen zu den wichtigsten Fragestellungen machen zu können. *Afu*

### Soll die Kartoffel verboten werden?\*

«Jean-Jacques Rousseau hatte unrecht mit seiner Behauptung ‚Alles, was nützlich ist, ist gut‘. Es ist ein Irrtum zu glauben, giftig sei nur das, was der Mensch künstlich herstellt und absichtlich oder unabsichtlich Nahrungsmitteln zusetzt. Die Gefährlichkeit einer Substanz hängt nicht von ihrer Herkunft ab, sondern lediglich von ihren Eigenschaften und der Dosis. Sogenannte Giftstoffe sind auch in der Natur weit verbreitet. Dabei muss man keineswegs nur an ausgesprochene Giftpflanzen oder giftige Pilze denken. Beispielsweise sind in vielen Pflanzen Stoffe wie Kumarin, Vanillin, Benzopyren, Arsen, Quecksilber, Selen usw. enthalten. Seit dem Bestehen der Menschheit werden diese Stoffe täglich mit der Nahrung aufgenommen, und der Mensch hat es, wie man weiss, überlebt.»

### Natürliche Giftstoffe in Nahrungsmitteln

«Einige Beispiele für natürliche Giftstoffe, die mit Nahrungsmitteln aufgenommen werden: Normale, gesunde Kartoffelknollen enthalten pro 1000 kg ca. 80 g Solanin, eine nicht harmlose, in diesem Mengenverhältnis für den Menschen aber ungefährliche Substanz. Von dem gebräuchlichen Insektizidwirkstoff Diazinon, der als akut nicht toxischer als Solanin bezeichnet werden darf, werden aber in der Schweiz auf Obst, Gemüse und Beeren nur Rückstände von im Maximum 0,5 g pro 1000 kg geduldet. Für zwei bekannte Herbizidwirkstoffe, die im Kartoffelbau eingesetzt werden, und deren tödliche Dosis um ein Vielfaches günstiger als diejenige von Solanin ist, werden sogar nur Rückstände bis zu 0,2 g pro 1000 kg toleriert.

1 kg Tafelsenf enthält durchschnittlich etwa 1 % Allylsenföhl, d. h. etwa 10 g pro kg. Be-

züglich seiner Gefährlichkeit für Warmblüter kann es mit derjenigen von Diazinon verglichen werden. Wer zu seiner Wurst einen Klecks Senf von etwa 5 g verzehrt, nimmt damit, ohne Gefährdung seiner Gesundheit, schon eine Menge von ca. 0,05 g Allylsenföhl zu sich. Die gleiche Menge des genannten Diazinons wird nach den gültigen schweizerischen gesetzlichen Bestimmungen nur in 100 kg Früchten, Gemüse oder Beeren geduldet.»

### Würde Kochsalz heute bewilligt?

«Selbst unser ganz gewöhnliches Kochsalz entpuppt sich als nicht ganz so harmlos. Wenn es das Bewilligungsverfahren als Pflanzenschutzmittel durchlaufen müsste, so würde aufgrund seiner «Giftigkeit» eine Höchstmenge der täglichen Aufnahme von 0,07 g für einen erwachsenen Menschen festgelegt. Dabei beträgt der Tagesbedarf 10–20 g, also rund das 300fache.

Diese Beispiele haben nicht den Zweck, die möglichen Risiken bei der Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln zu verniedlichen. Es soll damit nur verdeutlicht werden, wie sehr die offiziell festgelegten Toleranzwerte für Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe dem berechtigten Sicherheitsbedürfnis des Konsumenten Rechnung tragen.»

\* Auszug aus «Landwirtschaft, Chemie, Nahrung» herausgegeben vom Informationsdienst und Fachgruppe Agrarchemie der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie, 8035 Zürich.

### Kosten und Nutzen im Gesundheitswesen

Lässt sich der Nutzeffekt von Aufwendungen im Gesundheitssektor errechnen? In einer eben erschienenen Schrift unter dem Titel «Kosten-Nutzen-Analysen im Gesundheitswesen» äussern sich verschiedene Schweizer Fachleute der Gesundheitsökonomie zu dieser Frage. Die Mehrzahl befürwortet diese Methode und ihre Anwendung, vorausgesetzt sie berücksichtigt nicht allein die finanziellen Aspekte von Prophylaxe und Therapie.

Die Schrift kann bei der Pharma Information, Birsigstrasse 4, CH-4054 Basel, bezogen werden.

## Chemie-Wirtschaft

### 9 % des Industriepersonals hat 1976 über 21 % der Schweizer Ausfuhr erzeugt

1976 betrug der Anteil der Chemieexporte an der gesamtschweizerischen Ausfuhr 21,4%. Berücksichtigt man die Tatsache, dass unsere chemische Industrie 9% des inländischen Industriepersonals beschäftigt,

so lässt sich die Bedeutung dieses Wirtschaftszweiges für unser Land und seinen Aussenhandel sehr wohl erkennen.

Welches sind die Spezialitäten der Schweizer Chemie, wo werden sie hergestellt und in wieviel Betrieben? Wieviele Jahre der Forschung und Entwicklung sind nötig für ein neues Produkt und was kostet ein solcher Werdegang? Diese und viele andere

Fragen beantwortet das soeben erschienene, 12seitige «Merkheft über die chemische Industrie in der Schweiz»; wer sich für die Belange dieses Wirtschaftszweiges interessiert, kann die – in Deutsch, Französisch und Englisch erschienene – Broschüre beim Informationsdienst der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Postfach, 8035 Zürich, kostenlos beziehen. *IC*

# Forschung, Wissenschaft

## Structural Considerations about Liquid Water and Aqueous Solutions\*

Viktor Gutmann\*\*, Edmund Plattner and Gerhard Resch

Institute of Inorganic Chemistry and Institute of Mineralogy, Crystallography and Structural Chemistry of the Technical University of Vienna, Vienna, Austria

### Abstract

A quasi-continuum model for liquid water has been developed which is characterized by long range order structural effects. A solute is considered as a structure regulating center, as the hydrogen bonds in its immediate environment are shorter than in the more remote areas. In "pure" water the role of mobile holes, which are partly occupied by dissolved gases, such as  $N_2$ ,  $O_2$  and  $CO_2$ , is emphasized.

### 1. Introduction

In the absence of direct experimental information about the structure of liquid water, various models have been developed, while efforts to verify or to invalidate any of these hypotheses are hampered by lack of a general theory of the liquid state [1]. In its absence considerations of the structure of liquid water have been based mainly on two approaches, neither of them rigorous. One of them consists in formulating a model by the methods of statistical mechanics, which usually involve massive approximations [1, 2]. The second is to deduce aspects of the liquid structure from the macroscopic properties of water.

"Structural order" in liquid water is regarded as due to the presence of hydrogen bonded clusters, which have a very limited half life period [3] in the order of magnitude of  $10^{-11}$  s. A distinction is made according to the differences in relaxation times. The so-called "I-structure" (instantaneous structure) refers to a time interval short compared to the period of oscillation  $\tau_v$ , which is roughly  $10^{-13}$  s in ice. No experimental technique is available to obtain information on this structure. The so-called "V-structure" (vibrationally averaged structure) is ascribed to the features observed in a time interval longer than the period of oscillation, but shorter than the half-life time (displacement time) of the clusters [1]. The "D-structure" (diffusionally averaged structure) is applied to a time interval long compared to the displacement time of approximately  $10^{-11}$  s. Most of the experimental information, for example the thermodynamic properties of water, its volume, heat capacity, compressibility, X-ray pattern or NMR-data are characteristic of the D-structure

[1], to which we shall refer in this article, whenever the term "structure" is used.

A distinction is made between the "two-state models" or "mixture models" [4] and the "continuum models" [4]. All of them are intuitive and heuristic and none of them has a firm physical foundation [5]. They differ from each other by virtue of the assertion that the separate contributions to any property from the several species are in principle measurable [6]. If this assertion is abandoned the differences between the models boil down to semantic niceties [6]. Both features must be present in the actual liquid which is more complex than any of the simple models proposed. In this sense, the controversy reflects more the limitation of the ways in which we describe water. It should disappear as better models are developed [6].

It is a common feature of "two-state models" that they require at least two distinctively different species of water, namely a bulky species, the so-called clusters [2] representing a framework of hydrogen bonded units as well as a dense species, such as monomeric (vapour-like) water molecules.

Frank and Wen [3] apply the term "mixture" to a model involving a hydrogen bond forming and breaking equilibrium. They postulate that the formation of the bonded structure in liquid water is a cooperative process in which "flickering clusters" [7] of varying extent form, relax and reform in a temporal sequence and in a spatial pattern determined by the energy fluctuations which are constantly taking place [8].

The so-called continuum models, namely the distorted hydrogen bond model of Pople [9] and the closely related random-network of Bernal [10] avoid the presence of monomers in equilibrium, as they are characterized by a long range order in liquid water. The structure of water is very sensitive to any disturbance: hydrogen bonds are readily formed and broken, external fields lead to changes in charge distribution and the protons are highly mobile, leading to polarization effects by shifts of nuclear charges, the polarizabilities being about by two orders of magnitude larger than usual bond polarizabilities [11, 12]. The ion-water interactions based on a dipole model for the outer solvation sphere has been calculated by more than one order of magnitude greater when the polarizabilities of the dipoles are taken into consideration [13].

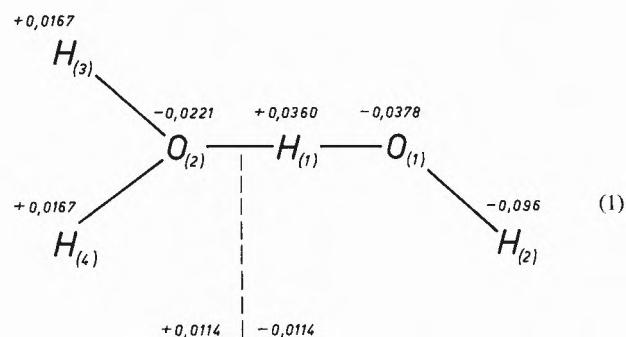
\* Received June 29, 1977

\*\* Prof. Dr. mult. V. Gutmann, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien.

## 2. Hydrogen-Bonding

It is a common feature of all of the models to account for the association between water molecules through hydrogen bonding. The shortcomings of the electrostatic interpretation of hydrogen bonding have been summarized as follows [14]: No relationship exists between dipole moment of the donor molecule and the strength of the hydrogen bond, the nuclei are found at much smaller distances than would be expected from the consideration of the Van der Waals radii, and the characteristic changes in IR- and NMR-spectra due to hydrogen bond formation cannot be explained by the electrostatic theory.

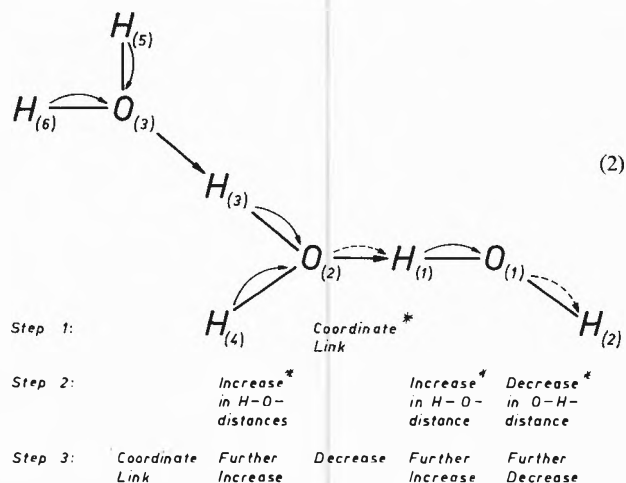
On the other hand the treatment of the delocalization of the electrons has been successful in a semiquantitative way by means of LCAO-MO-methods. Numerous structural questions involved in hydrogen bonding have been solved by these as well as by other semiquantitative theoretical approaches, such as by *Coulson* [15] and *Sokolov* [16] (VB-theory), as well as by *Bratoz* [17] (charge transfer theory). For the dimerization of water molecules the following changes in charge densities have been obtained by an accurate ab initio SCF calculation [18]:



According to the first bond variation rule of the extended donor-acceptor concept [19, 20] the H-O bonds adjacent to the new intermolecular bond are lengthened and the negative fractional charges at both oxygen atoms are increased, as is also evidenced by the observed increase in basic properties in going from gaseous water to the liquid phase [19, 21]. At the hydrogen atoms  $H_{(1)}$ ,  $H_{(3)}$  and  $H_{(4)}$  the fractional positive charges are increased, which is reflected in their greater acidities as compared to those in a monomeric water molecule. On the other hand the terminal H-atom  $H_{(2)}$  of the acceptor unit is increased in negative fractional charge and hence its acidity is decreased, as is the bond length  $O_{(1)}-H_{(2)}$ .

The process of association of three molecules has been described in the following way [20, 22]: Nucleophilic attack of a water molecule (oxygen atom  $O_{(2)}$  at hydrogen atom  $H_{(1)}$  of another water molecule) induces increase in polarity of the adjacent bonds and hence increases both the acidities of the hydrogen atoms  $H_{(3)}$  and  $H_{(4)}$ , and the base strength of oxygen atom  $O_{(1)}$ .

Donor-Acceptor interactions between hydrogen atom  $H_{(3)}$  (or  $H_{(4)}$ ) and the oxygen atom  $O_{(3)}$  of another water molecule will increase both the acidities of the terminal hydrogen atoms  $H_{(5)}$  and  $H_{(6)}$  and further increase the base strength of oxygen  $O_{(1)}$ . With increasing association, e. g. increasing number of hydrogen bonded water molecules, the effects are increased although to lesser extents. The result is a structure containing a variety of different hydrogen bond lengths.



\* The arrows indicate the direction of the induced electron shifts: a full bent arrow denotes increase and a dotted bent arrow decrease in bond distance.

While the OH-distance in gaseous water is 95.8 pm, it is greater in ice, namely 99 pm. For the liquid phase the values are less accurately known and they should be expected even slightly greater than in ice due to the higher density of the liquid.

Due to the cooperative effects between the water molecules the mean energy  $\Delta E$  of the hydrogen bonds is increased with increasing number of associated molecules [14, 20]. Even more significant is the energy  $\Delta E_{(n-1) \rightarrow n}$  for addition of the "last" solvent molecule, which is always higher than  $\Delta E$  and it reflects the increasing basicities of the terminal oxygen atoms and the changes in acidities of the terminal hydrogen atoms respectively.

Table 1: Mean hydrogen bond energies [kJ/bond] for linear chains of  $H_2O$  molecules as a function of the number of  $H_2O$  molecules

Number of $H_2O$ molecules	$E$ [kJ/bond]*	$E_{(n-1) \rightarrow n}$ [kJ/bond]
2	36.33	36.33
3	40.30	44.32
4	42.35	46.50
5	43.65	47.46
6	44.40	47.88
7	45.11	48.13
8	45.95	48.30

\* Due to the semiempirical LCAO-MO method used the calculated hydrogen bond energies are somewhat too large.

Calculations for units with tetrahedral geometry which represents a more realistic model for the structure of liquid water, show similar trends, although the effects appear somewhat smaller [14].

Measurement of the individual bond distances in liquid water is not possible. It has been shown, however, that in crystalline hydrates an inverse relationship exists between the "intermolecular"  $O \cdots O$  distance and the intramolecular  $H-O$  distance [23] (fig. 1), e. g. the stronger the interaction, the more symmetrical becomes the hydrogen bond.

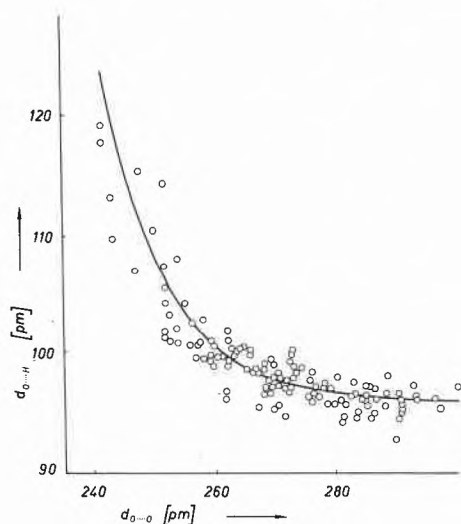
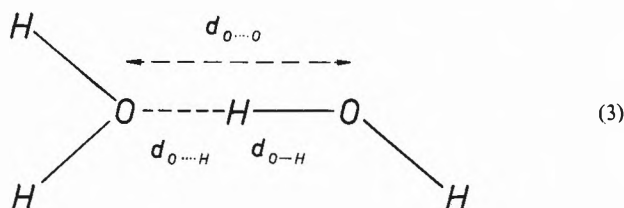


Fig. 1: Relationship between intermolecular  $O \cdots O$  distances and intramolecular  $O-H$  distances in crystalline hydrates (Lundgren and Olovsson [23]).

Water and aqueous solutions are characterized by a continuous absorption in the IR-spectra, which are altered by the nature and by the concentration of the solutes present [24]. In pure water three bands are observed with maxima at  $3420\text{ cm}^{-1}$  (stretching vibration),  $1645\text{ cm}^{-1}$  (scissor vibration) and at  $705\text{ cm}^{-1}$  (torsional vibration) [24]. This shows the simultaneous presence of differently polarized hydrogen bonds in the liquid indicating a continuous array of structural units of slightly different energies. Apart from different internuclear distances—or rather associated with it—are different orientation effects as evidenced by a wide distribution in bond angles. The most probable value for the deviation of hydrogen bonds from linearity [24, 25] is not in the region between  $0^\circ$  and  $5^\circ$ , but rather in that between  $5^\circ$  and  $10^\circ$  with deviations up to  $70^\circ$  (fig. 2). Deviation from linearity are greater the longer the  $O \cdots O$  distance [26] (fig. 3) [27]. Linearity

of hydrogen bonds in many-atomic molecules and in crystals appears rather the exception than the rule [27]!

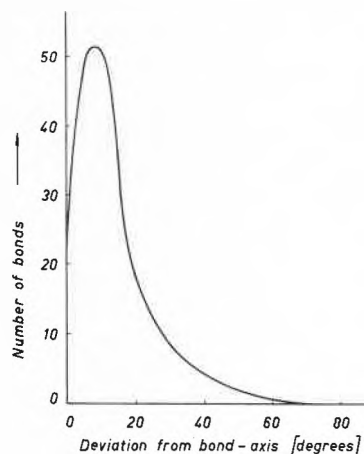


Fig. 2: Deviation of hydrogen bonds from linearity in crystalline hydrates (Ferraris and Franchini-Angela [27]).

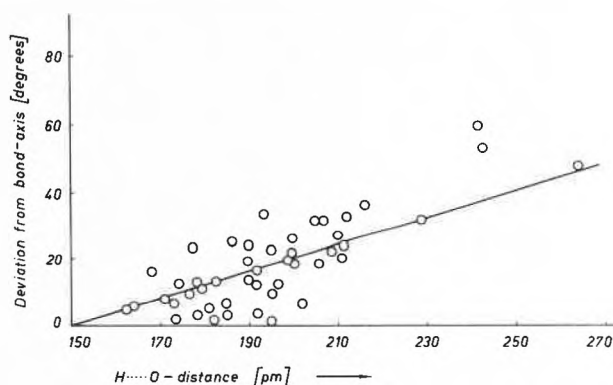


Fig. 3: Relationship between  $H \cdots O$  distance of deviation of hydrogen bonds from linearity (Ferraris and Franchini-Angela [27]).

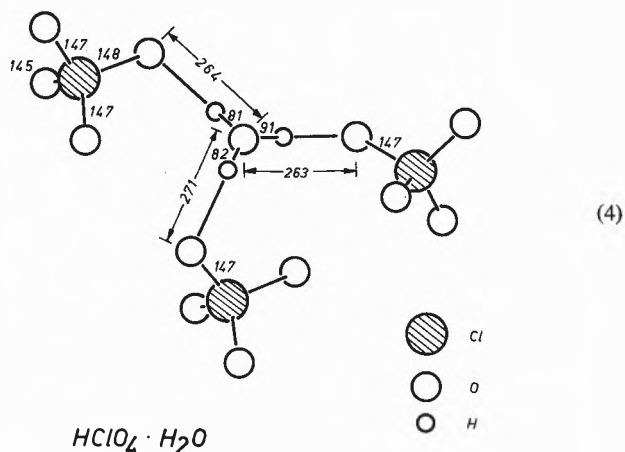
The terms "structure makers" and "structure breakers" are widely applied, although their usefulness has been questioned [28]. Indeed as will be shown later, their effects on the water structure are not vastly different, as in the immediate environment of any solute the hydrogen bonds are found shorter than within the bulk water structure.

### 3. Hydration Structures

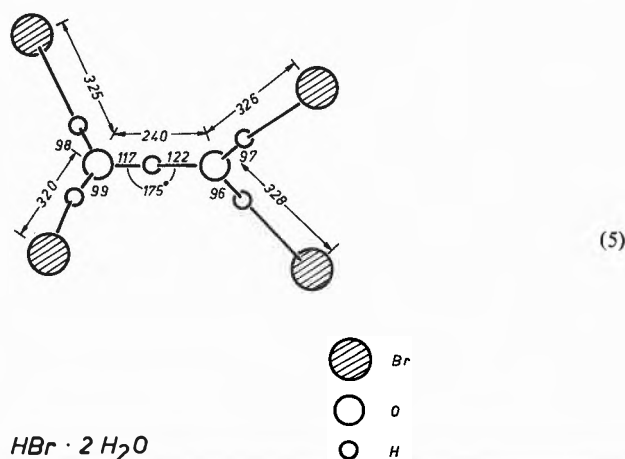
#### 3.1. Hydration Structures of Structure Breakers

A large number of hydrates of strong acids has been studied in the solid state by diffraction methods, and detailed information on internuclear distances and bond angles in hydrated proton complexes in such crystals is available [23]. The results show that changes in the environment are reflected in changes both in internuclear distances within a certain structural framework and in changes in bond angles: While in the gaseous water molecule the  $H-O-H$  bond angle is  $104^\circ$ , in acid hydrates bond angles have been found to vary from  $98^\circ$  to  $133^\circ$  with an average of  $109^\circ$ .

Bond lengths and bond angles within the hydrated hydrogen ion are highly influenced by the number of water molecules attached as well as by the nature of the counter ion. In solid hydrates  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  complexes have been structurally characterized. The structure of the  $\text{H}_3\text{O}^+$  is symmetrical as long as all three H-bonds are coordinated to the same group [29]. In  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  each  $\text{H}_3\text{O}^+$  is coordinated to three perchlorate groups with an average  $\text{O} \cdots \text{O}$  distance of 266 pm. The  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -ion has been found in many crystals containing more than two water molecules for each proton [30]. In such cases the  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -ion is often bonded to extra water molecules with considerably longer (up to 17 pm)  $\text{H}_2\text{OH}^+ \cdots \text{OH}_2$  bonds.

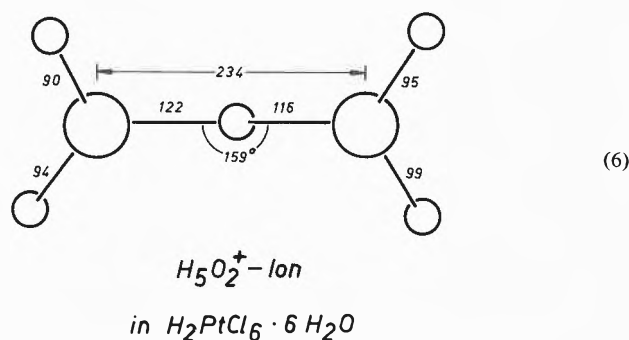


Deviations from the symmetric O-H-O structure in the  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -ion are due to asymmetrical environments. In crystalline  $\text{HBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  the four Br-O distances are not equal [31]. The neutron diffraction analysis [32] shows the bond length relationships in accordance with the bond lengths variation rules [20]. The site with long Br  $\cdots$  O-distances of 324 and 326 pm provides a H-O distance of 97 pm and an adjacent O  $\cdots$  H (bridge) distance of 122 pm. The stronger interaction on the other site with shorter Br  $\cdots$  O distances of 320 pm and 325 pm increases the H-O distance to 99 pm and 98 pm respectively and decreases the



$\text{O} \cdots \text{H}$  (bridge) distance to 117 pm. The central proton has the greatest vibrational amplitude along the bond axis, which indicates a broad and shallow potential minimum of the bridging bond, which cannot be clearly distinguished from a symmetric double minimum potential. In both cases the position of the bridging proton may be smeared.

The situation is analogous for the  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  unit in  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  [33]. The site with long H-O distances of 99 and 95 pm induces a short O-H (bridge) distance of 116 pm, while at the site of the shorter H-O distances of 94 and 90 pm the O-H (bridge) distance is 122 pm. An analogous situation is found in picrylsulfonic acid tetrahydrate  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{SO}_3\text{H} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  [34].

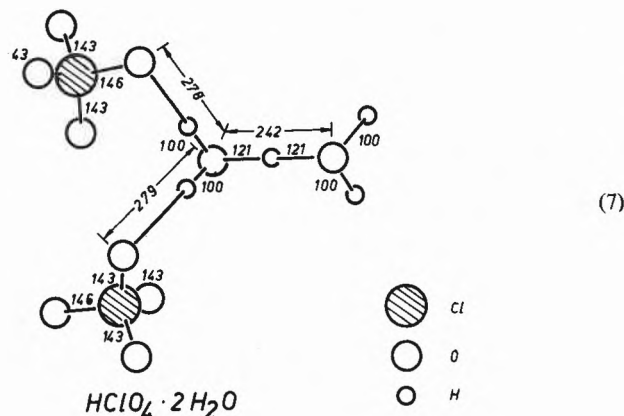


The  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  with an average  $\text{O} \cdots \text{O}$  distance to the neighbouring oxygen atom of 270 pm is a stronger acceptor than a normal water molecule, where the  $\text{O} \cdots \text{O}$  distance is 276 pm, but weaker than the  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ion, where the corresponding distance is 257 pm. Accordingly the terminal OH distances are 101 pm, 98 pm and 95.8 pm for  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$  respectively [23].

The effect of the counter ion may be remarkable: When one of the three perchlorate anions in  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (formula 4) is replaced by a water molecule, the  $\text{O} \cdots \text{O}$  distance of the oxygen atom of the water molecule will be shortened from 266 to 242 pm, while the distances to the oxygen atoms of the remaining two perchlorate groups are lengthened from 266 to 278 pm [30]. This is due to the stronger donor function of the oxygen atom in the water molecule as compared to that of the perchlorate ion. The O (water)  $\cdots$  O (water) hydrogen bond is symmetrical and due to the symmetrical environment it represents the ideal case of an  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -ion with O-H distances of 121 pm. The effect of the replacement of the second perchlorate group by a water molecule to give an  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ -ion, weakens the interaction with the first water molecule and strengthens that with the remaining perchlorate ion.

The O(water)  $\cdots$  O(water) distances are found to be 248 pm and the O(water)  $\cdots$  O(perchlorate) distance 265 pm [23]. The induced effects are well pronounced throughout the whole molecule, in that the stronger

coordination by one water molecule is reflected even in remarkable lengthening of the peripheric Cl—O bonds within the perchlorate groups:



Hydrated proton species with the general formula  $H_7O_3^+$  have been found either as isolated complexes or H-bonded to other water molecules [23]. In the latter case the  $H_7O_3^+ \cdots \cdots HOH$  bond lengths are at least 22 pm longer than the H-bonds within the cation. The internal structure can be very asymmetric, however, and in some cases it is a matter of definition whether the formulation should be  $H_3O^+ \cdot 2 H_2O$  or  $H_5O_2^+ \cdot H_2O$ .

The ion  $H_9O_4^+$  has so far been found in three compounds; in no case is the ion isolated, but is H-bonded to water molecules or to other hydrated proton complexes [23]. In all of the species the  $O \cdots \cdots O$  distances are shorter than in water, where it is 276 pm. This distance is reduced in  $HCl \cdot 3^{1/2} H_2O$  to 243 pm [35] and in  $HClO_4 \cdot 3 H_2O$  two of the four independent H-bonds between the water molecules are 248 and 254 pm respectively [36]. The distances found depend on the number of water molecules present and on the nature of the counter ion. The inverse relationship between the O—H distance as a function of the  $O \cdots \cdots O$  distance has been represented in fig. 1.

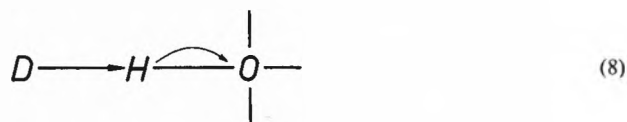
The classical Eigen-type  $H_9O_4^+$ -ion is represented by a central  $H_3O^+$  part which is pyramidally surrounded by three water molecules at an average  $O \cdots \cdots O$  distance of 257 pm and an average  $O \cdots \cdots O \cdots \cdots O$  bond angle of  $111^\circ$  [23]. The H-bond distances and angles within the individual complexes deviate in some cases quite considerably due to the crystallographic environment of water molecules surrounding the  $H_3O^+$ . The  $O \cdots \cdots O$  distance within the  $H_9O_4^+$  unit is increased by increasing coordination of the terminal oxygen atoms. For example in  $HClO_4 \cdot 3^{1/2} H_2O$  the  $O \cdots \cdots O$  distance towards a three coordinate oxygen atom is 248 pm and hence shorter than that towards a tetrahedrally coordinated oxygen atom (268 pm) [37].

The largest protonated unit structurally characterized is the  $H_{13}O_6^+$ -ion which has a high symmetry  $2/m$  ( $C_{2h}$ ), symmetrically surrounded by chloride ions [38]. The central O—H—O hydrogen bond lies across a cen-

ter of symmetry with the  $O \cdots \cdots O$  distance of 239 pm, which is among the shortest such distances yet observed. A difference electron density map supports the expectation of a symmetric hydrogen bond with its potential function represented by a curve with a single minimum [39].

### 3.2. Structure Breakers in Solution

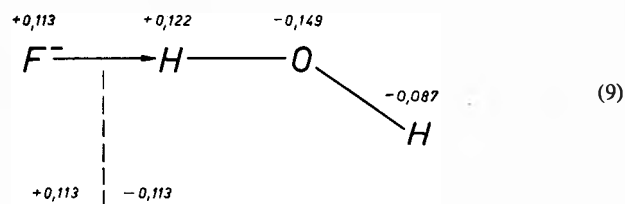
The role of donor-acceptor interactions for neutral solutes can be seen from the relationship between the H-bond energy and the donor strength of the solute molecules [40]. The frequency shift of the OH-stretching vibration increases as the donor number of the donor molecule  $D$  increases in the series: nitromethane < nitrobenzene < acetonitrile < ethylacetate < acetone < dioxane < diethylether < dimethylformamide < pyridine:



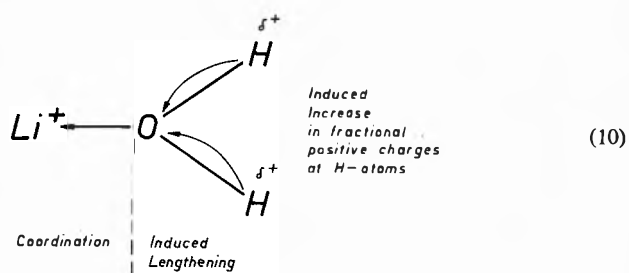
The effects of outer-sphere solvation for hydrated cations and anions have been formulated as follows [41]: Outer-sphere coordination leads to an increase in bond energy in the inner coordination sphere due to the cooperative effects between the water molecules. The electronic changes involved in the formation of a molecular adduct due to a charge transfer from donor to acceptor and to polarization effects, lead to an increase in electron density at the donor atom and to a decrease in electron density at the acceptor atom [42]. For example the calculated changes in net charges for the interaction of a water molecule as donor and a chlorine molecule as acceptor are low, while the gain in negative fractional charge at the terminal chlorine atom  $Cl_{(2)}$  is considerably greater [43]. This is due to the "spill over-effect" [42] at the acceptor atom  $Cl_{(1)}$  which is increased in positive fractional charge although it has gained originally electron density by the donor-acceptor interaction. Within the donor molecule electron changes are induced which result in a "pile-up" [42] of electron density at the donor atom by attracting electronic charges from other parts of the molecule, e. g. in a water molecule from the hydrogen atoms.

For a hydrated atomic anion, such as the fluoride ion, there is no possibility for compensating the loss of negative fractional charge due to a donor-acceptor interaction. Hence the fluoride ion is reduced in fractional negative charge by coordination of water molecules, while at the bridging hydrogen atom of the coordinated water molecule the positive fractional charge and at the oxygen atom the fractional negative charge is increased. Semiempirical calculations for the tetrahydrated fluoride ion gave the following results [44]: Reduction in fractional negative charge at the  $F^-$ -ion to  $-0.887$  electron by withdrawal of 0.113 electron, decrease in fractional positive charge at each of the

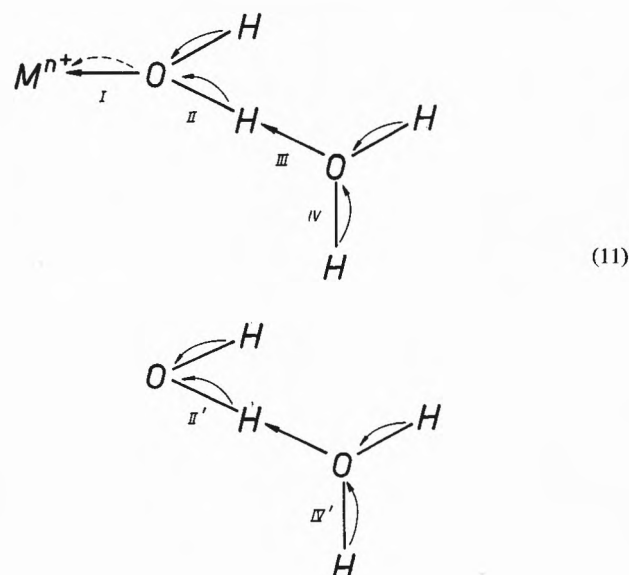
bridging H-atoms by 0.122 electron and gain in negative fractional charge of 0.149 electron at each of the adjacent oxygen atoms [44].



In the tetrahydrated lithium ion the fractional positive charge at the coordination center is lower than in  $\text{Li}^+$ . The increase in acidities of the terminal hydrogen atoms has been known for a long time and it is found in agreement with the first bond length variation rule [20, 45]:



The coordination of outer-sphere hydration layers involves additional charge transfer toward the metal ion, thus shortening the metal-ion-oxygen distance [41]. By addition of water to  $\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  the strain on the structure is lowered and the Li-O distance is considerably decreased. The cooperative effects between the hydration layers are considered responsible for the arrangement in a particular solution. Bond (II) becomes longer than bond (II'), bond (IV) longer than (IV'), bond (IV) is not as long as (II).



In concentrated salt solutions ( $> 1\text{ M}$ ) the ions are so close together that the water structures around the

ions become considerably distorted [46]. In a  $\text{LiF}$  solution the lithium ion has been calculated to contain four water molecules in its first coordination shell [46], in a lithium chloride solution the coordination number for water is five [46] and in a lithium bromide solution six [47]. Hence the coordination number for water molecules is decreased as they are partly displaced by increasing donor properties of the competing anion.

### 3.3 Hydration Structures of Structure Makers

With a few exceptions the structural feature common to clathrate hydrates is the pentagonal dodecahedron of water molecules. As an  $\text{H}_{40}\text{O}_{20}$  unit of water structure, each vertex is the site of an oxygen atom and each edge an  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  hydrogen bond. Of the 40 hydrogen atoms, 30 are located in the edges [48]. As there is no direct evidence concerning the positions of the hydrogen atoms, the geometry is described only in terms of the oxygen atoms, which lie at the vertices of the polyhedra. With small distortions the pentagonal dodecahedron occurs in the crystal structures of clathrates with other polyhedra, so that together they satisfy the requirements for a periodic lattice. Depending on the pattern of association of the pentagonal dodecahedra various groups can be distinguished [48], e. g. (a) vertex linking in three dimensions (b) face sharing in two dimensions with vertex linking in the third (c) face sharing in three dimensions and (d) face sharing within limited groups of pentagonal dodecahedra with vertex linking between the groups. In the gas hydrates no distortions of the first lattice by reason of the presence of the guests is observed. The re-orientation of molecules engaged in clathrate hydrates are thought to be controlled mainly by cage geometry [49]. Clathrates are potentially nonstoichiometric compounds since all the voids need not necessarily be occupied in order to form a stable crystalline material. However, in the cationic hydrates the host lattice may be severely distorted.

The size and shape of the holes provided for the solute molecules appear to be adaptable to the spatial requirements of the solute particles. For instance the tri-n-butylsulfonium cations are paired in irregular cavities formed of infinite sheets of face-sharing pentagonal dodecahedra separated by hydrogen-bonded water structure which cannot be described in terms of the polyhedra observed in any other clathrate structure [50]. The sulfonium ions are oriented «back to back» with a S-S distance of 349 pm corresponding to a Van der Waals distance, the S-atoms almost completely shielded by alkyl groups from the water environment. The water cage which encloses these two cations is formed of 96 water molecules hydrogen bonded into 48 pentagons, 10 hexagons and two quadrilaterals. In order to attempt a description in terms of known clathrate structures, polyhedra with additional very irregular faces have to be used. The resulting polyhedra are quite unsymmetrical and permit no rational

description in terms of a symmetrical arrangement on a geometrical basis. The fluoride ions are part of the water network. There are 92 hydrogen bond distances in one unit cell of the water framework ranging from 269 to 290 pm. All of the hydrogen atoms available in the unit cell are hydrogen bonded. It has been suggested that the great utilization of the protons for the hydrogen bonding may be a significant energetic factor offsetting the unsymmetrical and distorted bonding of the more irregular clathration cavities. It has been shown that the  $O \cdots O$  distances of the water framework enclosing a cavity will be shorter for unoccupied than for occupied holes [49, 51]. King [52] has shown that there is no inherent direct limitation on the size of polyhedra in clathrate-water networks. The clathrate structures and hence the holes are stable, although there are no chemical bonds involved between the water host and the guest molecules [53], with an exceptional degree of rotational mobility for the guest molecules.

Two types of solid gas hydrate structures may be distinguished [54]. Structure I contains 46 water molecules in the unit cell with a lattice constant of 1200 pm, which contains six big holes up to 590 pm diameter and two small holes. The smaller cavities are located at the vertices and the center of the unit cell; each of them are formed by a pentagonal dodecahedral array of 20 water molecules. These cavities may remain unoccupied. The remaining six water molecules in the unit cell form bridges between these dodecahedra in such a way that a second type of cavity is formed. Structure II has a unit cell of 1730 pm lattice constant containing 136 water molecules, 20 great holes of 590 to 690 pm diameter as well as 8 smaller holes. The ideal composition is  $M \cdot 17H_2O$ . The small holes remain usually empty, but they may be occupied by small molecules, such as nitrogen, oxygen or carbon dioxide molecules ("mixed hydrates").

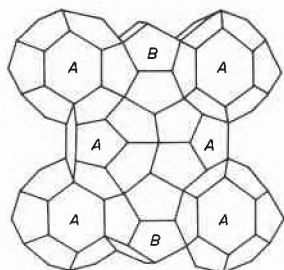


Fig. 4: Gas hydrate structure type I, A: tetrakaidecahedron, B: pentagonal dodecahedron (Jeffrey and McMullan [48]).

The presence of such gas molecules increases the thermal stabilities and the melting point up to 15°C [55] due to their stabilizing effect they have been termed "Hilfsgase" (auxiliary gases) [55, 56]. While carbon tetrachloride does not give a clathrate, it is stabilized in air under a pressure of 2 atm. Likewise iodine gives a hydrate if an oxygen pressure of 330 atm. has been applied, the hydrate being stable up to 8°C [57]. Most

hydrate crystals evolve air on melting indicating that a proportion of the pentagonal dodecahedra are so occupied giving a stoichiometry which is sensitive to the experimental conditions of crystallization. When chloroform-ice water has been shaken in air,  $N_2$  and  $O_2$  are evolved on gentle warming. While the composition of the hydrate is following only slowly the change in pressure of the auxiliary gas, the decomposition temperature corresponding to the pressure is very soon reached. It is therefore the composition within the surface area which is responsible for the decomposition temperature. The composition of the clathrate depends also on the pressure of the gas.

The effect of air on the properties of the structure II-clathrate hydrate of tetrahydrofuran has been studied by Gough and Davidson [58]. If the air present in the solution at atmospheric pressure and at 4°C is entirely taken into the small cages of the hydrate, the hydrate density is increased by 0.000034 g/cm<sup>3</sup> and the volume change of melting reduced only by 0.013 cm<sup>3</sup>/mol. On warming a frozen sample of THF. 16.79 H<sub>2</sub>O, the bulk was found to melt at 4.45°C, followed by evolution of bubbles which only completely disappeared at 5°C, while the melting point of an air-free sample lies at 4.4°C.

#### 3.4. Structure Makers in Solution

The structural aspects in solutions of clathrates appear also similar to those in the crystalline compounds. A study of the alkyl proton resonances of symmetrical tetraalkylammonium ions [59] showed that the infinite dilution values, which are much higher in water than in acetonitrile, appear to be the result of the collective properties of the water structure with a relatively stable configuration of the water molecules around the non-polar alkyl chains. This is also evidenced by the temperature dependence of the proton chemical shift, which is decreased by increase in temperature: increased thermal motion causes progressive destruction of the enhanced water structure around the hydrophobic chains. The different protons of the alkyl groups are not equally effected by changes in temperature and in concentration with greater shifts of the inner CH<sub>2</sub>-group protons. This suggests that the positive charge of the nitrogen atom is distributed over the neighbored methylene groups in accordance with quantum mechanical requirements [60]. At low concentrations the slight changes in  $\delta$  show a weak increase for Et<sub>4</sub>NBr, nearly constant values for Pr<sub>4</sub>NBr and even a slight decrease for Pr<sub>4</sub>NF and Bu<sub>4</sub>NBr. In this range cation-anion interactions are dominant. Whereas in solutions so concentrated that there is not enough water available for the required structural arrangement which provides holes for the pairs of tetraalkylammonium ions, cation-anion interactions become inevitable.  $\Delta\delta$  values for the fluoride remain well below those of the bromide, which in view of the greater effective polarizing power of a gaseous fluoride ion as compared to

that of the bromide ion, is interpretable by a considerably stronger solvation of the fluoride ion incorporated within the aqueous framework similar to that in the corresponding clathrate hydrate. Hence it is much easier for the bromide ion to interact with the cation. An important finding is the effect of the amount of dissolved air on the surface tension of aqueous solutions [61]. A change with time was found to depend strongly on the initial quantity of air dissolved in the water sample. Surface tension is related to the structural differences of the interfacial region relative to the bulk. Hence a change in surface tension will be related to structural changes in the surface film and these reflect the changes in the bulk water molecular organization. In analogy to the effects on crystal surfaces [20, 62] the bond distances within the surface area are expected shorter than within a greater distance from the surface area. It is therefore not convenient to adhere to a rigid concept of an interfacial region structure consisting of a uniform type of molecular organization [63], but to assume rather the existence of collective structures in the presence of structure maker solutes [61] with polarizations of the H-bonds of the water network induced by gas molecules being even greater than those induced by structure breaking ions, as the hydrogen bond polarizabilities are increased by decreasing field strength [24].

#### 4. Long Range Structural Effects

It is usually anticipated that the rearrangement of water molecules around a solute is restricted to a limited number of water molecules [64]. There is, however, good reason for assuming a greater number of water molecules involved in the hydration structures than is usually thought [20]:

1) A recent experimental study on hydration of the lithium ion reveals that after incorporation of 90 water molecules the properties of the water molecules are still slightly different from those in pure water [65]. The results of micelle formation with polyethylene oxide derivatives indicate hydration numbers up to 200 and hence a long-range distribution of the water structure [66]. From the partition coefficient of p-cresol between cyclohexane/water a hydration number of 90 has been found for a 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution [66]. In a 1 M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  solution nearly all of the water molecules are engaged in the hydration structure, while a hydration number of 130 has been attributed to its 0.05 solution [67].

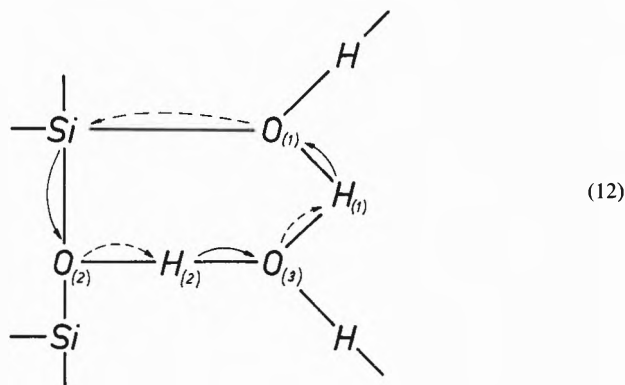
2) Calculations on an oversimplified model for the structures of successive water molecules arranged in a hypothetical chain commencing from an alkali metal ion gave the following results [68]: With increasing number of water molecules, which should simulate the number of hydration layers surrounding the cation, the inner-sphere metal-oxygen bond distance is decreased. A limiting bond energy appears to be attained only after addition of six layers of water molecules.

3) *Drost-Hansen* [63] emphasizes that structural elements may be induced in water by the presence of certain solutes. Evidence for particularly long-range structural stabilization has been inferred from the rheological properties of an aqueous solution of the copper salt of cetylphenyl ether sulfonic acid which retains elastic properties in a 0.002% solution [69]. This solution has a solute concentration of approximately  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/liter and it contains about 20 million water molecules for one solute molecule. Hence the approximate mean separation between solute molecules is of the order of 250 water layers.

4) *Hammes* and *Schimmel* [70] have shown from an ultrasonic study of polyethylene glycol in aqueous solution that the relaxation process may be attributed to a cooperative process in the local hydration structures, in which considerable amounts of water appear to be involved.

5) A formal analogy exists between this concept and the structural features observed for the growth of successive  $\text{SiO}_2$ -layers on a aluminosilicate surface. *Weiss* [71] has shown that the information contained at the surface of an aluminosilicate structure, as determined by the LEED-method is transmitted to further layers of silicon dioxide which are allowed to grow on the surface. The remarkable result of this study is that the original information is not completely lost before the formation of 20 molecular layers. As the polarizabilities of hydrogen bonds in water are considerably greater than that of a normal bond [24] the number of molecular water layers should be correspondingly greater.

6) A highly concentrated solution containing silicic acid and various ions [72] is formed when water is condensed in capillary tubes of silica of 2 to 4  $\mu\text{m}$  in diameter [73], which was originally thought to be "polywater". When the diameter of the capillary tube is increased, the dissolution process does not set in. The donor-acceptor interpretation is as follows [20]: The interactions between a silicon surface atom and an oxygen atom  $\text{O}_{(1)}$  of the water surface lead to lengthening of both the  $\text{Si}-\text{O}_{(2)}$  and the  $\text{O}_{(1)}-\text{H}_{(1)}$  bonds. The increased electron density at  $\text{O}_{(2)}$  allows a strong interaction with  $\text{H}_{(2)}$  of another water molecule with subsequent further lengthening of  $\text{Si}-\text{O}_{(2)}$  and lengthening of  $\text{H}_{(2)}-\text{O}_{(3)}$ . In the simplified model  $\text{O}_{(3)}$  interacts with  $\text{H}_{(1)}$ , initiating further cooperative effects, e. g. shortening of  $\text{O}_{(1)}-\text{Si}$ , further lengthening of  $\text{Si}-\text{O}_{(2)}$ , shortening of  $\text{O}_{(2)}-\text{H}_{(2)}$ , lengthening of  $\text{H}_{(2)}-\text{O}_{(3)}$ , shortening of  $\text{O}_{(3)}-\text{H}_{(1)}$  and lengthening of  $\text{H}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$ . In this way the electronic cycle may be repeated with final heterolysis of  $\text{Si}-\text{O}_{(2)}$ ,  $\text{H}_{(2)}-\text{O}_{(3)}$  and  $\text{H}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$ . The electronic effects are however, transmitted throughout the liquid water structure and hence the changes in bond length in the water surface layer remain small. In a capillary tube of 2  $\mu\text{m}$  radius the number of water layers from surface to surface is approximately 14800.



From the minimum radius of the capillary tube required for the formation of the concentrated solution, the number of water layers which are structurally and chemically effected by the silica surface is estimated to be 7.400!

Unfortunately minor structural differences within the hydration structure are beyond the accuracy of measurement. The possible drastic effects of extremely small differences in structural parameters can be seen by comparing the different effects of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  on most organisms [74]: normal water, which contains only small amount mainly of DHO, is a "conditio sine qua non" for all biological systems, while  $\text{D}_2\text{O}$  is a retarder. The intermolecular forces in liquid  $\text{D}_2\text{O}$  are greater than in normal liquid water, as can be seen from comparing the melting points (+ 3.8°C for heavy water), the heats of melting (5.99 kJ · mol<sup>-1</sup> for  $\text{H}_2\text{O}$  and 6.32 kJ · mol<sup>-1</sup> for  $\text{D}_2\text{O}$ ) and the lower solubilities of amino acids in  $\text{D}_2\text{O}$  [63]. Many differences in physiological action are known, but the differences in bond lengths are too small to be traced unambiguously by the experimental methods available. In the solid state there is no difference between OH- and OD-distances each being 101 pm [75]. In the liquid phase the O····O distances are found to be equal both in normal and in heavy water [76]. In the gas phase the OH-distance is 96.9 pm and the OD-distance 96.4 pm [77]. Likewise there are no measurable differences in dielectric constant, dipole moment or surface tension. However, a very careful investigation revealed slight differences in structural parameters of  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{D}_3\text{O}^+$  [78, 79]. Likewise the effects of added salts both on IR- and NMR-spectra are small [80] in contrast to the large effects on the solubilities of organic compounds in water.

## 5. Conclusions for Liquid Water

In the previous sections it has been concluded that in solutions of either structure making or of structure breaking solutes highly specific structural features are induced the effects of which are propagated through a large number of water molecules, suggesting that there are no defined ranges of interactions. In principle there are no clear-cut border lines between solvation sphere

structure and completely undisturbed solvent structure. Instead, the structural rearrangements due to a solute particle are such that small gradual differences will be found in each of the solvation layers, yielding a complicated, flexible and highly organized "pseudomacromolecule". Even slight changes in the chemical composition of the solution will be reflected in structural changes throughout the liquid phase [20].

At this point it is important to note that a water structure consisting exclusively of water molecules, is purely hypothetical. All of the water models which have been proposed ignore the fact that "pure liquid water" is incapable of existence: Even in highly purified water both hydrated hydrogen ions and hydrated hydroxyl ions are present at equilibrium. One of such ions is expected within a cube formed from edges each of them occupied by 820 water molecules. In addition to these ions normal water contains  $\text{CO}_2$  which is partly present as hydrogen and hydrogen carbonate ions. In adopting the concept of long range order (section 4) appreciable structural effects should be expected according to the presence of these ions [20].

A second important effect is due to the fact that water if saturated by air, constitutes at 0°C a  $1.25 \cdot 10^{-3}$  molar solution of oxygen, nitrogen and carbon dioxide. This corresponds to approximately 44.000 water molecules for one solute molecule and for a spherical hydration shell to approximately 18 layers of water molecules around each gas molecule. The gas molecules may be expected to occupy holes in the liquid just as they do in the crystalline clathrate hydrates which can be obtained from the solutions. In addition to the occupied holes a number of vacant holes is expected to be present in liquid water in analogy to the structural features of clathrate hydrates.

We may therefore consider liquid water as a highly differentiated, highly organized and rather flexible "pseudomacromolecule" containing both ions and a number of mobile holes. The holes are partly occupied by the constituent molecules of air and partly vacant. To some extent this description corresponds to that provided by the flickering cluster model, as the boundaries connecting the contacts between the clusters surround unoccupied areas, which are mobile as the clusters change their relative positions.

The boundaries between the "individual" clusters have not been defined structurally and the individuality of a cluster cannot be maintained at the areas where they have come in immediate contact with each other. Since each cluster will always have several of such contacts at the same time, it can never represent a completely isolated entity. The situation may be better represented by the quasi-continuum model containing holes, not necessarily spherical, although their stability is expected greatest in this arrangement. The holes are considered as rather mobile in a quasi-continuum which is subject to continuous structural changes related to the relative positions of the holes at any given

moment. The pictorial representations for an arbitrary section of the water structure according to the flickering cluster model and according to the hole model is given in fig. 5.

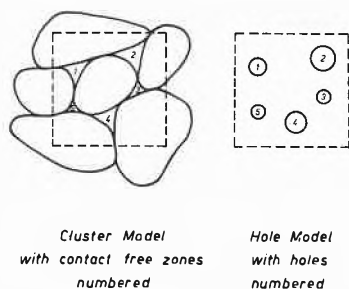


Fig. 5: Schematic presentation of the cluster model as compared to that of the hole model.

The hole model for solutions of hydrophobic solutes requests the existence of interfacial regions within the bulk, e. g. internal surface areas, which surround the holes. Each inner surface area is characterized by hydrogen bonds, shorter than those in the successive layers. This is supported by the results of NMR-chemical shift measurements of aqueous solutions of hydrocarbons which show an upfield shift, denoting a decrease in hydrogen bonding [81]. The extent of bond contraction within the inner surface layer will be influenced by the relative size of the hole and by the donor or acceptor properties of the guest molecule: the greater the inner-surface area and the weaker the interaction with the guest molecule the greater will be the inner-surface tension and the shorter the bonds.

The three-dimensional pattern of collective structures is composed of structural elements which differ slightly from spatial layer to spatial layer. The greatest  $O \cdots \cdots O$  bond distances will appear in the regions which are most remote from the surface areas, where the greatest values for each system will be found. The situation is analogous for structure breaking solutes; in their immediate environment the hydrogen bond distances are shortest and they will increase as their distance for the solute is increased [41].

We shall therefore consider each structure maker and each structure breaker, including each vacant hole, as a structure-regulating center. Their specific nature, their number and their relative positions to each other will be decisive for the bond length variation spectrum within the liquid.

Let us consider two given structure-regulating centers at different inter-center distances in a qualitative way: At very short distances between A and B the number of water layers will be very small and hence the bond lengths relatively short (fig. 6.) By removing B to B' with a greater inter-center distance the number of inter-center water molecules is increased. The maximum value of the  $O \cdots \cdots O$  distances is also increased. By further increasing the inter-center distance, e. g. by moving B to position B'' (fig. 6) the number of hydro-

gen bonds, which is less differentiated is considerably increased, whereby the maximum values for the  $O \cdots \cdots O$  distances is but slightly increased. In other words the region of "nearly undisturbed water structure", which is usually neglected in current considerations of the water structure has been widened. We wish to draw attention to the fact that even this region has in principle been modified by the presence of solutes, even in a highly diluted solution, giving rise to differences to normal water, which should not be neglected for a complete understanding of solution properties.

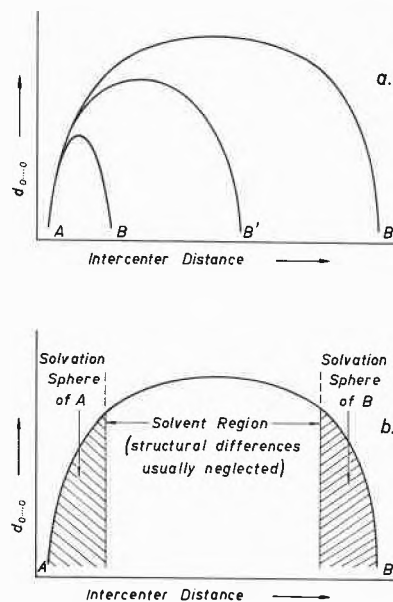


Fig. 6:  $O \cdots \cdots O$  distances as a function of the distance between structure regulating centers.

Fig. 7 shows the hydrogen bond length spectrum in the three different cases considered in fig. 6. For different mean distances of two structure regulating centers A-B, A-B' and A-B'' different curves will be found.

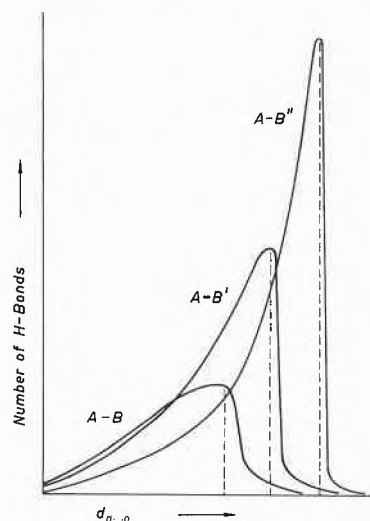


Fig. 7: Distribution of  $O \cdots \cdots O$  distances in aqueous solution for different mean distances of structure regulating centers A-B, A-B' and A-B'' (see figure 6).

The structural pattern becomes more uniform and more specific as the number of structure-regulating centers is decreased, e. g. the greater their mean distances. At the same time the maximum O·····O distances are also increased. According to fig. 1 the O—H bond length is decreased as the O·····O distance is increased and hence the symmetry of the O·····H—O bonds is decreased by increasing dilution. The peak areas in this diagram represent the regions, which are neglected in any short-range order treatment!

There seems to be a relation between bond lengths and relaxation times. For a dissociative mechanism the rate of exchange is a function of the bond strength [41]. We should therefore expect the signal for the relaxation times becoming sharper the more dilute the solution and broadening as the concentration is increased. *Barthel* [82] has shown that this is actually found to be the case. The spectrum of expected life times corresponds at least in a qualitative way to the hydrogen bond length spectrum: the greater the number of structure regulating centers, the broader the bond length spectrum, the smaller the maximum bond lengths. This is paralleled by a broadening of the relaxation times spectrum and a decrease in the relaxation times. Thus each solution is characterized individually both by structural and by dynamic properties.

The high mobilities of the structure regulating centers in the liquid request continuous changes in their relative positions and in that way structural fluctuations are effectuated. We suggest therefore to regard liquid water and each of its solutions as a highly differentiated "pseudo-macromolecule" consisting of consecutive arrays of interdependent structural units which provide a fluctuating collective pattern. This pattern is changed by any change in composition and hence for a given solute it depends on its concentration not only in more concentrated, but even in extremely dilute solutions, such as normally purified water.

#### Acknowledgement

Support by the Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (Project Number 1713) is gratefully acknowledged.

#### References

- 1 *D. Eisenberg* and *W. Kauzmann*: "The Structure and Properties of Water", Oxford, Clarendon 1969.
- 2 *F. Franks*: "Physicochemical Processes in Mixed Aqueous Solvents", Heinemann, London 1967.
- 3 *H. S. Frank* and *W. Y. Wen*: *Disc. Farad. Soc.* 24 (1957) 133.
- 4 *G. Nemethy*, in "Structure of Water and Aqueous Solutions", Ed., *A. P. Luck*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 5 *P. Krindel* and *I. Eliezer*: *Coord. Chem. Revs.* 6 (1971) 217.
- 6 *S. A. Rice*: *Topics in Current Chem.* 60 (1975) 109.
- 7 *G. Nemethy* and *H. A. Scheraga*: *J. chem. Phys.* 36 (1962) 3882; 41 (1964) 680.
- 8 *H. S. Frank* and *A. S. Quist*: *J. chem. Phys.* 34 (1961) 605.
- 9 *J. A. Pople*: *Proc. Roy. Soc. A*, 205 (1951) 163.
- 10 *S. D. Bernal*: *Proc. Roy. Soc. A*, 280 (1964) 299.
- 11 *E. G. Weidemann* and *G. Zundel*: *Z. Naturf.* 25a (1970) 627.
- 12 *E. G. Weidemann* and *G. Zundel*: *J. C. S. Faraday II*, 69 (1973) 305; *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2387.
- 13 *W. Schmickler*: *Z. Bunsenges. phys. Chem.* 80 (1976) 834.
- 14 *P. Schuster*: *Z. Chem.* 13 (1973) 41.
- 15 *C. A. Coulson*: *Research* 10 (1957) 149.
- 16 *N. D. Sokolov*: *Doklady* 58 (1947) 611; *Zh. Exp. I. Teor. Phys.* 23 (1952) 315.
- 17 *S. Bratoz*: *Adv. Quantum Chem.* 3 (1967) 209.
- 18 *D. Hankins*, *J. W. Moskowitz* and *F. E. Stillinger*: *J. chem. Phys.* 53 (1970) 4544.
- 19 *V. Gutmann*: *Coord. Chem. Revs.* 15 (1975) 207.
- 20 *V. Gutmann*: "The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Publ. Co., N. Y., to appear March 1978.
- 21 *U. Mayer* and *V. Gutmann*: *Structure and Bonding* 12 (1972) 113.
- 22 *U. Mayer* and *V. Gutmann*: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 17 (1975) 189.
- 23 *J. O. Lundgren* and *I. Olovsson*: Chapter 10 in "The Hydrogen Bond-Recent Developments in Theory and Experiments", Eds. *P. Schuster* et al., North Holland Publ. Co., Amsterdam 1976.
- 24 *G. Zundel*: Chapter 15 in "The Hydrogen Bond-Recent Developments in Theory and Experiments", Eds. *P. Schuster* et al., North Holland Publ. Co., Amsterdam 1976.
- 25 *B. Pedersen*: *Acta Cryst.* B30 (1974) 289.
- 26 *W. C. Hamilton* and *J. A. Ibers*: "Hydrogen Bonding in Solids", p. 208, Benjamin, New York 1968.
- 27 *G. Ferraris* and *M. Franchini-Angela*: *Acta Cryst.* B28 (1972) 3572.
- 28 *S. E. Jackson* and *M. C. R. Symons*: *Chem. Phys. Letters*, 37 (1976) 551.
- 29 *C. E. Nordman*: *Acta Cryst.* 15 (1962) 18.
- 30 *I. Olovsson*: *J. chem. Phys.* 49 (1968) 1063.
- 31 *J. O. Lundgren*: *Acta Cryst.* B26 (1970) 1893.
- 32 *R. Attig* and *J. M. Williams*: *Angew. Chem.* 88 (1976) 507.
- 33 *S. W. Peterson*, *M. Taylor* and *S. C. Lyn*: *US-Report ANL* 8153 (1975) p. 134.
- 34 *J. O. Lundgren* and *R. Tellgren*: *Acta Cryst.* B30 (1974) 1937.
- 35 *J. O. Lundgren* and *I. Olovsson*: *Acta Cryst.* 23 (1967) 971.
- 36 *J. Almlöf*: *Acta Cryst.* B28 (1972) 481.
- 37 *J. Almlöf*: *Chem. Scripta* 3 (1973) 73.
- 38 *R. A. Bell*, *G. G. Christoph*, *F. R. Fronczek* and *R. E. Marsh*: *Science* 190 (1975) 151.
- 39 *W. C. Hamilton* and *J. A. Ibers*: "Hydrogen Bonding in Solids" Benjamin, New York, 1968.
- 40 *W. P. A. Luck*: "Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Pure Liquids and Solutions" in "Water, a comprehensive Treatise", Ed. *F. Franks*, Vol. 2, p. 278, Plenum, N. Y., 1973.
- 41 *V. Gutmann* and *R. Schmid*: *Coord. Chem. Revs.* 12 (1974) 263.
- 42 *V. Gutmann*: *Rev. Chim. Roum.* 22 (1977) 619.
- 43 *G. Leroy*, *G. Louterman-Leloup*, *J. Gaultier* and *M. Schroer*: *J. Mol. Structure* 25 (1975) 205.
- 44 *P. Rusegger*, *H. Lischka* and *P. Schuster*: *Theoret. Chim. Acta* 24 (1971) 191.
- 45 *V. Gutmann*: *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 661.
- 46 *R. O. Watts*: *Molecular Physics* 32 (1976) 659.
- 47 *G. Licheri*, *G. Piccaluga* and *G. Pinna*: *Chem. Phys. Lett.* 35 (1975) 119.
- 48 *G. A. Jeffrey* and *R. K. McMullan*: *Progr. Inorg. Chem.* 8 (1967) 43.
- 49 *D. W. Davidson*: *Can. J. Chem.* 49 (1971) 1224.
- 50 *P. T. Beurskens* and *G. A. Jeffrey*: *J. chem. Phys.* 40 (1964) 2800.
- 51 *R. K. McMullan* and *G. A. Jeffrey*: *J. chem. Phys.* 42 (1964) 2725.
- 52 *R. B. King*: *Theoret. Chim. Acta* 25 (1972) 309.

- 53 *J. W. Tester, R. L. Birins and C. C. Herrick*: *AIChE. Journal* 18 (1972) 1220.
- 54 *M. v. Stackelberg and H. R. Müller*: *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 251.
- 55 *M. v. Stackelberg and W. Meinhold*: *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 25.
- 56 *P. Villard*: *C. R. hebdomadaire Séances, Acad. Sci.* 176 (1923) 1516.
- 57 *M. v. Stackelberg and J. Frühbuss*: *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 99.
- 58 *S. R. Gough and D. W. Davidson*: *Can. J. Chem.* 49 (1971) 2691.
- 59 *G. Kabisch*: *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 80 (1976) 602.
- 60 *G. N. J. Port and A. Pullmann*: *Theoret. Chim. Acta* 31 (1973) 231.
- 61 *H. Sobol, G. Garfias and J. Keller*: *Z. physik. Chem.* 80 (1976) 1941.
- 62 *V. Gutmann and H. Mayer*: *Structure and Bonding* 31 (1976) 49.
- 63 *W. Drost-Hansen*: *Ind. Eng. Chem.* 61 (1969) 10.
- 64 *P. Schuster, W. Jakubetz and W. Marius*: *Topics in Current Chem.* 60 (1975) 1.
- 65 *A. H. Narten, F. Vaslow and H. A. Levy*: *J. chem. Phys.* 58 (1973) 5017.
- 66 *J. D. Bene and J. A. Pople*: *J. chem. Phys.* 52 (1970) 4858.
- 67 *W. P. A. Luck*: Chapter 28 in "The Hydrogen Bond – Recent Developments in Theory and Experiments", Eds. *P. Schuster et al.*, North Holland Publ. Co., Amsterdam 1976.
- 68 *R. E. Burton and J. Daly*: *Trans. Farad. Soc.* 67 (1971) 1219.
- 69 *H. L. Booij*: in "Colloid Science", Ed. *H. R. Kruyt*, Vol. 1, p. 681 (1949).
- 70 *G. Hammes and P. R. Schimmel*: *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 442.
- 71 *A. Weiss*: presented at the Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Köln 1975.
- 72 *D. Schuller*: *Naturwiss.* 60 (1973) 145.
- 73 *B. V. Deryagin*: *Sci. Amer.* 223 (1970) 52, 69.
- 74 *G. Hübner, K. Jung and E. Winkler*: «Die Rolle des Wassers in biologischen Systemen», Akademie Verlag, Berlin, Vieweg, Braunschweig 1970.
- 75 *A. H. Narten*: *J. chem. Phys.* 56 (1972) 5681.
- 76 *A. H. Narten*: *J. chem. Phys.* 64 (1976) 2437.
- 77 *S. Shibata and L. S. Bartell*: *J. chem. Phys.* 42 (1965) 1147.
- 78 *L. J. Basile, P. La Bonville, J. R. Ferraro and J. M. Williams*: *J. chem. Phys.* 64 (1974) 1981.
- 79 *Th. Kjällman and I. Olovsson*: *Acta Cryst. B* 28 (1972) 1692.
- 80 *J. N. Shoorley and B. J. Alder*: *J. chem. Phys.* 23 (1955) 805.
- 81 *P. Englefeld and G. Nemethy*: *Ann. New York Acad. Sci.* 204 (1973) 77.
- 82 *J. Barthel, F. Schmithals and H. Behret*: *Z. Physik. Chem. (n. F.)* 71 (1970) 115.

## 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-line computer determination of rate constants from stopped flow data by a nonlinear least square method\*

Andreas D. Zuberbühler and Thomas A. Kaden\*\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

#### Abstract

The on-line data acquisition from a Durrum D 110 stopped flow spectrophotometer as well as the calculation of rate constants by a nonlinear least square program written for a Hewlett-Packard HP 9820 (or HP 9821) desk top computer is described. Two examples, a first order process and a two step consecutive reaction are used to illustrate the capability of the system. Beside obtaining more precise results and estimates of the corresponding uncertainties there is also a considerable saving of time.

Several methods for on-line data collection in studies of fast chemical reactions have been described in the literature [1–4]. These obviate the tedious conversion of the information mostly displayed on an oscilloscope to the value of rate constants. In general a transient recorder is used to capture the analog signal, to convert it into the digital form, and to store it. The data can then be transferred through an interface to a paper tape puncher or directly to a computer. The setups

described in the literature generally have one or more disadvantages. In some cases the interface is not commercially available, in others the computer is not on-line but must be fed through paper tape, in others again the computer used is an expensive one and finally in most cases the mathematical treatment is not optimal.

We present here a cheap combination of commercially available parts, namely an 8-bit transient recorder (Datalab DL 901, about \$ 2000.–) and an interface (Hewlett-Packard HP 11203 A, about \$ 300.–) [5] with a Hewlett-Packard HP 9820 (or HP 9821) desk computer for which a nonlinear least square program especially designed for the calculation of rate constants has been written.

Even today, rate constants are mostly derived from experimental measurements by linearizing the equation which describes the time dependency of the reactant concentrations. For example, a first order reaction is described by the logarithmic equation (1) which is a

$$\ln c = c_0 - kt \quad (1)$$

\* Received September 22, 1977

\*\* Prof. Dr. Th. A. Kaden, Institut für Anorganische Chemie, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel

linear function in  $t$  with slope  $k$ . There are, however, several points to be considered: 1) It is often difficult to obtain an accurate end value, which is needed in order to apply equation (1). 2) The concentration at  $t = 0$  is mostly taken from one measurement of the concentration-time-curve, thus giving to it an extreme and undue weight. 3) Generally for the calculation of the best straight line the same statistical weight is taken for all points, although  $c$  and not  $\ln c$  should be given equal weights.

Having access to a digital computer on-line with a stopped flow instrument it is easy to take these points into account, without any appreciable loss of time.

### Method of computation and computer program

The general equation for a first order reaction, for which a physical property  $y$  proportional to the concentration is measured, is given by (2) where  $y_0$  and  $y_\infty$  are the initial and final values.

$$f(t) = y_\infty + (y_0 - y_\infty) e^{-kt} \quad (2)$$

The "best" fit is obtained by minimizing the square sum of errors (3) for all  $i$  measurements.

$$SQ = \sum_i [y_i - f(t)]^2 \rightarrow \text{Min} \quad (3)$$

The nonlinear problem can be solved by the *Newton-Gauss* method [6]. First the function  $f(t)$  is expanded into a *Taylor* series, which is truncated after its first term (4).  $y_0$ ,  $y_\infty$  and  $k$  are considered as parameters. In the case of a first order reaction

$$f(t) = f_0 + \frac{\partial f_0}{\partial y_0} \Delta y_0 + \frac{\partial f_0}{\partial y_\infty} \Delta y_\infty + \frac{\partial f_0}{\partial k} \Delta k \quad (4)$$

the partial derivatives can be written in their analytical forms (5).

$$\frac{\partial f_0}{\partial y_0} = e^{-kt}, \quad \frac{\partial f_0}{\partial y_\infty} = 1 - e^{-kt}, \quad \frac{\partial f_0}{\partial k} = -t(y_0 - y_\infty) e^{-kt} \quad (5)$$

For other types of reaction, however, it could be more convenient to obtain the derivatives by numerical methods.

$$\frac{\partial SQ}{\partial y_0} = \frac{\partial SQ}{\partial y_\infty} = \frac{\partial SQ}{\partial k} = 0 \quad (6)$$

For a minimum (6) holds which results in the three equations (7), where  $p_1 = y_0$ ,  $p_2 = y_\infty$  and  $p_3 = k$ .

$$\frac{\partial SQ}{\partial p_j} = \sum_i \left[ y_i - \left( f_0 + \frac{\partial f_0}{\partial p_1} \Delta p_1 + \frac{\partial f_0}{\partial p_2} \Delta p_2 + \frac{\partial f_0}{\partial p_3} \Delta p_3 \right) \frac{\partial f_0}{\partial p_j} \right] = 0 \quad (7)$$

with  $j = 1, 2, 3$

(7) represents a set of three linear equations in  $\Delta p_j$ , which can be solved by one of the usual methods. The new values of the parameters can thus be calculated (8) and used for a new iteration, until the minimum of  $SQ$  is found.

$$p_{j, \text{new}} = p_{j, \text{old}} + \Delta p_j \quad (8)$$

In our system, the initial guess of the parameters is carried out by the program itself. The first measurement  $y_1$  is taken as  $y_0$ . Then from two experimental points at least one half-life time apart [7]  $k$  is calculated according to the formula of *Guggenheim* [8]. With  $y_0$  and  $k$  the guessed value of  $y_\infty$  is determined from the last experimental point using (2).

### Results and Discussion

Although the transient recorder used in combination with the stopped flow spectrophotometer is able to store 1024 experimental values only 32 equidistant points are used for the calculation. This is amply sufficient for first order reactions to reduce the standard error in  $k$  below the uncertainties introduced by the reproducibility of the experiments. The data transfer from the transient recorder to the computer takes about 30 seconds. The nonlinear fit is generally finished after 3 iterations, which require about 1 minute. A typical printout is shown in Fig. 1.

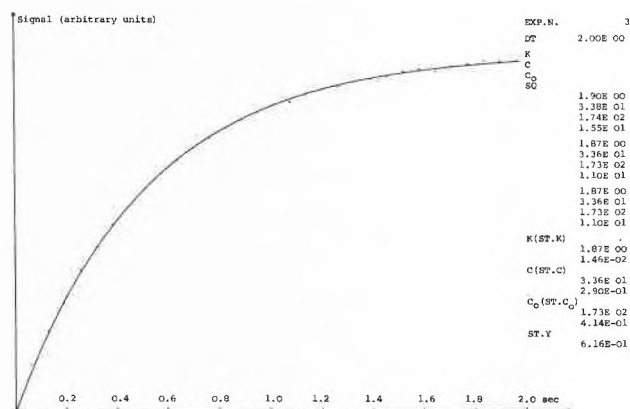


Fig. 1: Example of a first order reaction calculated by the on-line program. ..... experimental points, — best fit with the parameters shown on the computer output.

After each iteration  $SQ$  and the parameters are printed out in order to check for convergence. The final values are given with their respective standard errors  $\sigma_{y_0}$ ,  $\sigma_{y_\infty}$  and  $\sigma_k$ . In addition  $\sigma_y$ , the standard error of  $y_i$ , is also calculated. The experimental points and the best fit are also shown in Figure 1.

In Table 1 the results of a series of experiments are collected, illustrating the effectiveness of the on-line calculation. Two reactions [9] with half-life times of 400 ms and 50 ms resp. were followed on a Durrum stopped flow D 110 instrument with a log-amplifier D 131. The total transmission change was 5.4% for the slow and 6.7% for the fast reaction. The standard error  $\sigma_y$  for the measured points is  $\frac{0.7}{256} = 0.27\%$  and  $\frac{2.6}{256} = 1\%$  of the scale range. Table 1 also shows that  $k$  values can be determined with a standard error of 1–3% depending upon the time scale and that the reproducibility is better than 2% even for the faster reactions.

To check the working of the program under nonideal conditions, the slow reaction was followed with different time settings. Changes between 0.5 and 5 seconds (ideal is 2 seconds) do not affect the calculated value of  $k$  significantly. However, the errors become somewhat higher. Also shown in Table 1 are the values of  $k$  obtained by taking photographs of the curves and comparing them to calculated first order reaction plots.

Table 1: Results obtained with the nonlinear curve fitting program with on-line data on a Durrum stopped flow for the reaction of [Ni DCyclam 13]<sup>2+</sup> ( $5 \cdot 10^{-3}$  M) and CN<sup>-</sup> ( $6 \cdot 10^{-3}$  M and  $1.5 \cdot 10^{-1}$  M) at pH 10.40.

Exp. No. (time setting in sec.)	$k$ [s <sup>-1</sup> ] Photograph	on-line	$\sigma_y$
1 (2)	1.67	$1.88 \pm 0.017$	0.73
2 (2)	1.84	$1.88 \pm 0.017$	0.73
3 (2)	1.58	$1.87 \pm 0.015$	0.62
4 (2)	1.63	$1.91 \pm 0.017$	0.73
5 (2)	1.78	$1.92 \pm 0.015$	0.63
Mean*	$1.70 \pm 0.05$	$1.89 \pm 0.01$	
6 (5)	1.67	$1.78 \pm 0.020$	0.84
7 (1)	1.91	$1.82 \pm 0.046$	1.2
8 (1)	2.01	$1.96 \pm 0.025$	0.63
9 (0.5)	—	$1.79 \pm 0.46$	4.5
10 (2)	1.73	$1.88 \pm 0.017$	0.87
Mean*	$1.83 \pm 0.08$	$1.85 \pm 0.04$	
11 (0.2)	12.1	$11.9 \pm 0.4$	2.5
12 (0.2)	14.7	$12.7 \pm 0.5$	2.8
13 (0.2)	14.7	$13.1 \pm 0.4$	2.4
14 (0.2)	15.1	$12.8 \pm 0.5$	2.8
15 (0.2)	14.7	$12.9 \pm 0.5$	2.6
16 (0.2)	14.0	$12.1 \pm 0.4$	2.5
Mean*	$14.2 \pm 0.4$	$12.5 \pm 0.2$	

\* The values are weighted means for  $k$  on-line, but unweighted for  $k$  photograph.

In this case it is not only impossible to estimate the error connected with the rate constant, but also the standard error of the mean is consistently larger, typically by a factor of two to three, compared to that obtained by the on-line calculation.

The on-line calculation with the program described has the following advantages over other techniques used to determine rate constants. 1) All measurements are used with reasonable statistical weights. 2) The initial and final values are considered as parameters. Thus no systematic error from an arbitrary choice of  $y_0$  and  $y_\infty$  is introduced. 3) 1.5 minutes after a concentration-time-curve has been recorded, the whole information is available. One can therefore decide whether more measurements are necessary or not. This also represents a substantial saving of time. 4) The accuracy of the  $k$  values is increased and there is the possibility of a control between experimental points and the calculated curve. This allows to check whether the reaction is a true first order process or not. 5) The same method can be used for other rate laws (i.e. second order reactions) whereby the numerical calculation of derivatives of the type (5) is to be preferred over the analytical one.

Even more complicated rate laws (parallel or consecutive reactions) can be treated essentially the same way. As an example we report the separation of two rate constants for a consecutive reaction which has been studied before [10]. Fig.2 shows one of the measurements, run on a Durrum stopped flow D 110.

In this case two sets of twenty points with two different time spacings were obtained. The data were then stored on magnetic tape in a file compatible with our general nonlinear least square program [11]. The curve fit was done off-line because of the time required (about 15 minutes). The precision with which the rate constants can be determined is similar to that for single step processes. The mean values  $k_1 = 31.8 \pm 0.4$  s<sup>-1</sup> and  $k_2 = 2.32 \pm 0.2$  s<sup>-1</sup> obtained from 6 measurements show how good the reproducibility is.

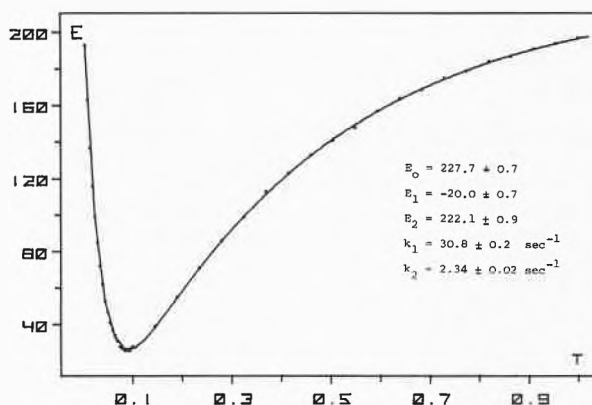


Fig. 2: Example of a two step consecutive reaction ( $1.2 \cdot 10^{-3}$  M Cu<sup>2+</sup>,  $1.3 \cdot 10^{-3}$  M 3,7-diazanonedioic acid amide, pH = 6.0,  $\alpha$ -picoline buffer). ..... experimental points, ——— best fit calculated with the parameters shown on the computer output.

In conclusion the on-line data transfer and computation offer many advantages over the classical way, giving more precise results with a substantial saving of time. Today neither exorbitant costs nor the necessity of being an electronics specialist preclude such procedures in a standard chemical laboratory.

This work was supported by the Swiss National Science Foundation. (Project No. 2.477-0.75)

## References

- 1 H.Q. Gibson and R.J. Desa: *Computer Biomed. Res.* 2(1969) 494.
- 2 B.G. Willis, J.A. Bittikofer, H.L. Pardue and D.W. Margerum: *Anal. Chem.* 42 (1970) 1340.
- 3 A. Queen, J.L. Charlton, E. Dawson and W. Buchannon: *Chem. Instr.* 6 (1975) 153.
- 4 G. Gauglitz and A. Reule: *Z. Anal. Chem.* 276 (1975) 97.
- 5 Before the transient recorder and the interface are connected both must be adjusted either to positive or negative logic.
- 6 P.R. Bevington: *Data reduction and error analysis for the physical sciences.* McGraw Hill, New York, 1969, page 232.
- 7 It is assumed that the time setting for taking up the 32 points corresponds to two to four half-life times of the reaction.
- 8 A.A. Frost and R.G. Pearson: *Kinetics and Mechanism*, John Wiley, New York, 1961, page 49.
- 9 L. Hertli and Th. A. Kaden: to be published.
- 10 A.D. Zuberbühler and Th. A. Kaden: *Helv. Chimia Acta* 57 (1974) 1897.
- 11 A.D. Zuberbühler and Th. A. Kaden: unpublished.

# Inadequate Models of Stereochemistry Based on Kimball's Spheres and Pauli's Exclusion Principle\*

Christian K. Jørgensen \*\*

Département de Chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève

## Abstract

The confinement of two electrons in each of several non-overlapping spheres is not intended as "Ansatz" for Schrödinger's equation, and the concomitant kinetic energy is studied. The "coexistence integral" of two atomic angular functions is introduced, and the Gillespie description and Pauli exclusion principle are discussed.

Many chemists [1] and certain physicists [2] recommend a model first proposed by Kimball of two electrons occupying a sphere with radius  $R$  to explain, to the first approximation, the stereochemistry of molecules by close contact (but no overlap) of spheres each representing a single bond or a lone-pair. The fundamental characteristic of this model is the supposition that each electron possess the kinetic energy  $T$  (measured in the atomic unit 1 hartree = 27.2 eV, and distances in bohr units 0.529 Å)

$$T = 9/(8 R^2) \quad (1)$$

Besides arguments derived for the standing waves first suggested by de Broglie [2] it can also be noted that the average value  $\langle r \rangle$  for a sphere filled with a constant electronic density is  $\frac{3}{4}R$  and  $\langle r^{-1} \rangle = 3/(2R)$ .

If the sum of the potential energy  $-\langle r^{-1} \rangle$  and  $T$  is minimized as a function of  $R$  for a hydrogen atom, the groundstate has the correct energy  $-1/2$  hartree (=  $-1$  rydberg) and shows  $R = \frac{3}{2}$  bohr, the same value as  $\langle r \rangle$  for the 1s orbital obtained as solution to Schrödinger's equation. The identification of a higher limit of  $r$  with its average value weakens the former justification for the numerical constant (9/8). Actually, as previously discussed in a Danish journal [3], the lowest eigen-value for an electron confined in a sphere rather is

$$T = \pi^2/(2 R^2) \quad (2)$$

with the constant 4.38... times larger than in eq. (1). Said in other words, the Kimball model does not constitute a legitimate «Ansatz» for solving the Schrödinger equation, and the pairs of electrons are not strictly confined to their spheres, but overlap in some indefinite way. It may be noted that the product  $\langle r \rangle \langle r^{-1} \rangle$  is a kind of shape factor for atomic orbitals, between 1.27 and 1.30 for most Hartree-Fock functions of many-electron atoms [4], and  $(2l+3)/(2l+2)$  for hydrogenic radial functions without nodes (1s, 2p, 3d, 4f, 5g, ...) and hence this quantity is (9/8) both for the constant density inside a sphere and for 4f in the one-electron atoms. In general,  $\langle r^k \rangle = 3R^k/(k+3)$  for the sphere.

\* Received 27 September 1977

\*\* Prof. Dr. C. K. Jørgensen, 30 Quai Ansermet, CH-1211 Geneva 4

Seen from the point of view of a spectroscopist, the most serious weakness of the Kimball model is the neglect of  $l$ -values, and some authors have gone as far as to apply geometrical arguments to packing of spherical electron pairs, proposing tetrahedral clusters in molecules obeying the octet rule, and octahedral clusters in hexafluoro complexes of aluminium(III), silicon(IV), phosphorus(V), sulphur(VI) and the recently prepared  $\text{ClF}_6^+$ . Before rejecting the Kimball model as incommensurable with quantum mechanics, it must be realized that Gillespie [5, 6] successfully described the equilibrium positions of the nuclei in the groundstate (shortly, the "Stereochemistry" as far goes bond angles) by the working hypothesis that lone-pairs need more angular space than bonding electron pairs, and that bonds to highly electronegative atoms (such as fluorine) need the least space in spite of the frequent opinion that the covalent radius of hydrogen is smaller than of fluorine. In many ways, this could be explained by a virial theorem making the potential energy  $-2I$  and the kinetic energy  $T=I$  (proportional to  $R^{-2}$ ) where  $I$  is the ionization energy determined from photo-electron spectra [7] if it was not for the difficulty that the angular part of the kinetic energy in spherical symmetry:

$$T_{\text{ang}} = \frac{l(l+1)}{2} \langle r^{-2} \rangle \quad (3)$$

is 200 to 300 eV in typical 3d group central atoms (some 20 times  $I$ ) and twice as much in 4f group compounds. It has been analyzed [4] why the Gillespie description is much more appropriate for post-transition group compounds than for the d groups, and also why fluoride-containing complexes such as  $\text{TeF}_6^-$ ,  $\text{IF}_5$  and  $\text{XeF}_5^+$  look like octahedra having one ligand replaced by a lone-pair, whereas the time-average picture of  $\text{TeCl}_6^{2-}$  and  $\text{TeBr}_6^{2-}$  is regular octahedral in cubic crystals (but the absorption spectra suggest deviations on an instantaneous picture, rather similar to Jahn-Teller distortion except for the lack of inversion symmetry). This question of the characteristic time-scale of an experimental technique (at a given temperature) has many ramifications [4] and many apparent discrepancies can now be understood.

Gillespie argues that the stereochemistry (qualitatively explained by the Kimball model) is based mainly on Pauli's exclusion principle. It is true that the repetition in the Periodic Table is connected with the maximum number  $(4l+2)$  of electrons in a given shell, and with the symmetry types of the closed shell constituting the neutral element of Hund vector coupling [8]. However, it is likely that the local contributions [4] to the kinetic

energy are more fundamental than the exclusion principle, because they prevent the implosion of all atoms, molecules and solids, even of the hydrogen atom, where the exclusion principle does not act. We would like to show quantitatively why it is not a satisfactory model of the three orthogonal p orbitals to consider [1] three inflated balloons, squeezed in the middle, and held together in the center by a piece of wire. As a measure of spatial coexistence, we may define the integral over the spherical surface (at a given distance from the nucleus) of the product  $(A_1)^2(A_2)^2$  of two squared angular functions each having a definite value of  $l$ . Obviously, this integral is zero for spatially excluded entities. If the two angular functions  $A_1$  and  $A_2$  are orthogonal (this means vanishing integral of  $A_1A_2$  on the spherical surface because of compensating, positive and negative contributions) and have the same  $l$ , the product  $(A_1)^2(A_2)^2$  represents the square of an angular function  $A_3 = A_1A_2$  having twice as large  $l$ . A comparison of the normalization constants [4, 9]

$$\begin{array}{ll} p\pi c & \sqrt{3} (x/r) & d\delta c & \sqrt{15} (x^2 - y^2)/2r^2 \\ p\pi s & \sqrt{3} (y/r) & g\gamma s & \sqrt{315} (x^2y - xy^2)/2r^4 \\ d\delta s & \sqrt{15} (xy/r^2) & & \end{array} \quad (4)$$

clearly shows that  $p\pi c$  and  $p\pi s$  forming the product  $(A_1)^2(A_2)^2$  has the integral  $(9/15) = 0.6$  times as large as the square of the  $d\delta s$  orbital, and  $d\delta s$  and  $d\delta c$  the integral  $(225/315) = 5/7$  times as large as the square of the  $g\gamma s$  orbital. These values indicating spatial coexistence of two orthogonal orbitals (the other obtained by turning one  $90^\circ$  in the  $xy$ -plane) are higher than a half, and actually  $(2l+1)/(2l+3)$ .

This result can be obtained from the average value of  $w^k$  ( $k$  even integer,  $w$  one of the Cartesian coordinates) on a spherical surface being  $1/(k+1)$  and the more general result eq. (78) of *Harnung* and *Schäffer* [9] that the average value of  $x^{2p}y^{2q}z^{2r}$  (if one of the exponents is odd, the average vanishes) is

$$\frac{(2p)! (2q)! (2r)! (p+q+r)!}{p! q! r! (2p+2q+2r+1)!} \quad (5)$$

Thus, the coexistence integral of two different among the  $d\delta c$  functions can be shown to be  $5/7$ . It must be added in all fairness that the orbitals with positive  $l$  have a coexistence integral with themselves ( $A_1 = A_2$ ) higher than 1, and actually  $9/5$  for any p orbital and  $15/7$  for any of the five d orbitals. It is noted that in spite of the different shape and orientation, these values are exactly 3 times the coexistence integral of two different orbitals of the same  $l$ . This is likely to be a general result, because *Unsöld's* theorem that the sum of the  $(2l+1)$  different  $A^2$  is  $(2l+1)$  in all directions can be extended to the square of the sum being the sum of  $(2l+1)$  different  $A^4$  then each being  $3(2l+1)/(2l+3)$ , and  $(4l^2 + 2l)$  different  $(A_1)^2(A_2)^2$  each a-third as large, on the average.

We have spoken about *Pauli's* exclusion principle in its original form [10] of electrons all having differing sets

of quantum numbers, which was incorporated in the *Slater-Condon-Shortley* treatment and in the *Hartree-Fock* functions as the requirement of mutually orthogonal orbitals, each containing at most two electrons (with opposite spin-direction). Recent text-books sometimes restrict the exclusion principle to the requirement of anti-symmetrized many-fermion wave-functions. Thus, the determinant  $|1s\alpha 1s\beta 2s\alpha 2s\beta|$  with orthogonal 1s and 2s orbitals (and opposite spin direction  $\alpha$  and  $\beta$ ) is proportional (with a normalization constant dependent on  $\kappa$ ) to  $|1s\alpha 1s\beta \kappa s\alpha \kappa s\beta|$  where  $\kappa s = (2s + \kappa 1s)$  is not orthogonal on 1s. This might be interpreted as the exclusion principle not demanding orthogonality, but it must be noted that the observable quantities, and in particular the electronic density, behave as if 2s cannot become closer adjacent to 1s than by being orthogonal, and further on, that the normalization constant diverges if  $\kappa$  is chosen very large in an attempt to accommodate all four electrons in the same (1s) orbital. This compensates the apparently more negative one-electron energy of (the normalized)  $|\kappa s > (1 + \kappa^2)^{-1,2}$  compared with 2s.

It may very well be that eq. (1) is heuristically useful, though a large (perhaps half) part of the electronic density occurs outside the sphere with radius  $R$ , for reasons similar to the extensive coexistence of orbitals eq. (4) belonging to the same  $l$ , corresponding to some kind of mutual adaptation of the extruding electronic densities from different orbitals. Quite independently of the recognized situation that photo-electron spectra [7] indicate  $l$  of delocalized M.O. being, to a certain approximation, the eigen-states of an effective one-electron operator (and only the inner shells remain localized) the writer would like to warn chemists that the *Kimball* model should not be construed to denote pairs of electrons confined in the spheres, and that the factor  $(9/8)$  in eq. (1) is a "Stellschraubenparameter" fitted to the hydrogen atom.

#### Acknowledgement

I am grateful to Professor *Ernst Schumacher*, University of Berne, for continued helpful discussions about this subject since December 1976, and in particular for him pointing out that the discrepancy between eqs. (1) and (2) is the distinction between a heuristic model and a valid Ansatz.

#### References

- 1 *R. M. Roberts* and *J. G. Traynham*: *J. Chem. Educ.* 53 (1976) 233.
- 2 *F. Rioux* and *P. Kroger*: *Amer. J. Phys.* 44 (1976) 56.
- 3 *C. K. Jørgensen*: *Dansk Kemi* (Copenhagen) 48 (1967) 33.
- 4 *C. K. Jørgensen*: *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1971.
- 5 *R. J. Gillespie*: *Molecular Geometry*, Van Nostrand-Reinhold, New-York 1972.
- 6 *R. J. Gillespie*: *J. Chem. Educ.* 51 (1974) 367.
- 7 *C. K. Jørgensen*: *Structure and Bonding* 24 (1975) 1 and 30 (1976) 141.
- 8 *C. K. Jørgensen*: *Adv. Quantum Chem.* 11.
- 9 *S. E. Harnung* and *C. E. Schäffer*: *Structure and Bonding* 2 (1972) 201.
- 10 *W. Pauli*: *Z. Physik* 31 (1925) 765.

# Praxis, Technik

## Die Quecksilberbelastung unserer Gewässer an einem Beispiel

Peter Leumann\* und Hans Beuggert\*\*

Kantonales Amt für Gewässerschutz Zürich

Kantonales Laboratorium Zürich



Peter Leumann



Hans Beuggert

### I. Einleitung

Quecksilber und seine Verbindungen dienen dem Menschen seit dem Altertum auf vielfältige Art. Obschon man sich der starken Giftigkeit bewusst ist, nimmt der Verbrauch laufend zu. Gerade die akute physiologische Wirkung verhalf dem Quecksilber zu seiner Bedeutung in der Medizin, der Farben- und Papierindustrie sowie als Saatbeizmittel usw. In grösseren Mengen findet es ferner für elektrische Geräte (Batterien und Entladungslampen), in der Zahnheilkunde, in der Chemischen Industrie (Elektrolyse), in der Analytik und in der Messtechnik Verwendung.

Das verarbeitete Metall gelangt mehrheitlich als Zivilisationsabfall in Kehrlichtverbrennungsanlagen oder auf Deponien (der rezirkulierte Anteil ist derzeit noch untergeordnet), durch Verdampfung direkt in die Atmosphäre, auf Kulturland oder über das Abwasser in die Gewässer.

Auf Abb.1 sind die Transportwege für Quecksilber dargestellt. In Verbrennungsanlagen entweicht es grösstenteils in die Abluft und wird in den Filtern nur geringfügig abgeschieden. Es gelangt somit weitgehend quantitativ in die Atmosphäre. Der verbleibende Anteil wird als Schlacke zusammen mit anderen Abfällen deponiert, wobei allerdings eine Auswaschung erfolgen kann. Es ist hingegen anzunehmen, dass eine Reaktion mit dem unter Luftabschluss gebildeten Schwefelwas-

serstoff zu schwerlöslichem Quecksilbersulfid stattfindet. Durch Erosion ist der Eintrag in die Gewässer trotzdem möglich.

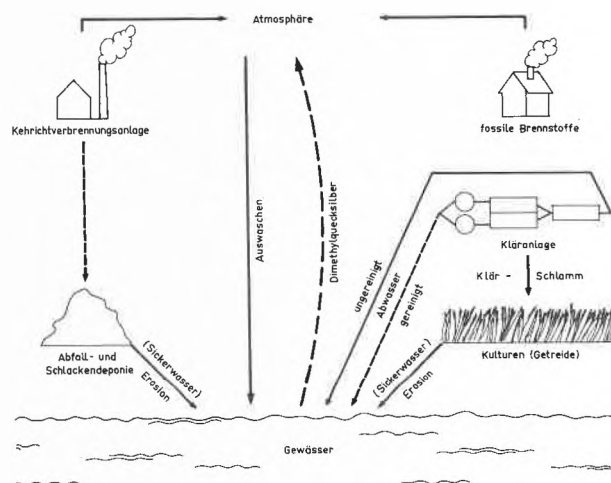


Abb. 1: Quecksilber gelangt vorwiegend als Bestandteil ungereinigter Abwässer und durch Auswaschungen aus der Atmosphäre in die Gewässer.

In fossilen Brennstoffen angereichertes, aus natürlichen Quellen stammendes Quecksilber gelangt bei der Verbrennung über das Rauchgas gesamthaft in die Atmosphäre. Man rechnet für Kohle mit 0,5 bis 300 ppm und für Erdöl mit 0,005 bis 20 ppm.

Kommunales Abwasser enthält Quecksilber verschiedenartiger Herkunft [1]. Eine kürzliche Untersuchung an gegen 100 Kläranlagen hat ergeben, dass dieser Biofilter 20 bis 75% zurückhält und im Faulschlamm speichert [4]. Der Schlamm gelangt vorwiegend in die Landwirtschaft.

Aus Kulturland kann Quecksilber schliesslich durch Erosion in die Gewässer gelangen, oder von Pflanzen aufgenommen werden.

Als wesentlicher Ursprung der Quecksilberbelastung unserer Gewässer verbleiben Abwassereinleitungen sowie Auswaschungen aus der Atmosphäre.

Im Gewässer selbst ist Quecksilber mannigfachen chemophysikalischen bzw. biogenen Umsetzungen unterworfen. Elementares Quecksilber wird rasch oxidiert und adsorptiv an anorganische und organische Schwebstoffe gebunden, oder aber als Sulfid ausgefällt. An Schwebstoffe adsorbiert wird Quecksilber über weite

\* Peter Leumann, Kantonales Amt für Gewässerschutz, Walchstrasse 2-6, CH-8006 Zürich

\*\* Hans Beuggert, Kantonales Laboratorium (Leiter: Kantonschemiker Dr. E. Romann), Fehrenstrasse 15, CH-8032 Zürich

Gewässerstrecken transportiert und schliesslich abgelagert.

## II. Die organische Bindung von Quecksilber

Durch Methylierung kann sedimentiertes Quecksilber der Biosphäre verfügbar gemacht werden (mit Ausnahme von Quecksilbersulfid, welches vorgängig oxidiert werden muss). Die relative jährliche Methylierungsrate soll 1 bis 10% betragen.

Der Prozess wird chemisch oder enzymatisch durch verschiedenartige Mikroorganismen (Bakterien, Pilze) vollzogen. Er wird positiv beeinflusst von der allgemeinen biogenen Aktivität, d.h. vom Nährstoffangebot, der Temperaturerhöhung, der Bakteriendichte sowie der Konzentration an Quecksilber. Die Anwesenheit von Sauerstoff wirkt hingegen hemmend. Von Bedeutung sind ferner das Redoxpotential und die pH-Bedingungen [8, 12, 13, 17].

Organisch stark verunreinigte Gewässer mit geringem Sauerstoffgehalt bilden eine Voraussetzung für die rasche und vollständige Methylierung [12, 14, 15]. In diesen Gewässern können somit geringe Konzentrationen zu höherem Methylquecksilbergehalt führen. Allerdings kommt angeblich neben der bakteriellen Methylierung auch dem Phytoplankton eine wichtige Funktion bei der organischen Bindung von Quecksilber und der Einlagerung in die Nahrungskette zu.

Ansätze zu dieser Hypothese liefern Experimente mit der Kieselalge *Synedra ulna*, welche ergaben, dass 50% des ionogen angebotenen Quecksilbers innerhalb der Zelle eingelagert und nur 20% adsorptiv festgehalten wurden [9].

Es konnte ferner gezeigt werden, dass Quecksilber in submersen Wasserpflanzen akkumuliert wird. Im Gesamtrahmen ist dieser Effekt allerdings von untergeordneter Bedeutung [5, 7].

Die intensive Forschung auf diesem Gebiet während der letzten Jahre hat ergeben, dass Monomethylquecksilber bevorzugt im sauren, Dimethylquecksilber hingegen im alkalischen Milieu gebildet werden. Dimethylquecksilber geht jedoch rasch an die Atmosphäre verloren, von wo es durch Niederschläge wieder ausgewaschen wird und in die Gewässer zurück gelangt [1] oder sich unter der Einwirkung von Ultraviolettstrahlung in elementares Quecksilber zersetzt [8]. Aufgrund von Laboratoriumsexperimenten ist anzunehmen, dass Methylquecksilber unter anaeroben Bedingungen stabiler ist als bei Anwesenheit von Sauerstoff, denn die Mikroorganismen, welche für die Demethylierung verantwortlich sind, zählen mehrheitlich zu den Aerobiern [15].

## III. Die physiologische Wirkung von Quecksilber

Es ist uns nicht bekannt, dass ein ins Gewicht fallender Quecksilberbedarf der Organismen bis heute nachgewiesen worden wäre.

Die sehr unterschiedlichen Eigenschaften einzelner Quecksilberverbindungen sind für die Toxizität gegenüber Organismen, für die Aufnahme in die Nahrungskette und für die Transportvorgänge in der Umwelt von entscheidender Bedeutung. Als Salze werden sie von Organismen nur geringfügig aufgenommen. So haben Untersuchungen an Forellen ergeben, dass 95% als Methylquecksilber eingelagert war [13, 14], wobei es sich vorwiegend um Monomethylquecksilber handelte.

Über die akute Toxizität von Quecksilberchlorid liegen zahlreiche Angaben vor: Nicht adaptierte Vorticelliden erleiden bereits in Gegenwart von 0,0005 ppm Hg Schädigungen [16], während Bakterien der Gattung *Escherichia* durch 0,2 ppm, Algen der Gattung *Scenedesmus* und Kleinkrebse der Gattung *Daphnia* durch 0,03 ppm geschädigt werden [3]. Die Toleranzlimite für verschiedene Mückenlarven bei einer Exposition von 96 Stunden beträgt nach [18] 2,0 ppm Hg.

Für Fische soll die Letalitätsschwelle im ungünstigsten Fall bei einer Expositionszeit von 45 Tagen 0,02 mg Hg/l betragen (für 90 Tage 0,01 mg Hg/l).

Methyl- und Dimethylquecksilber sind als lipophile Substanzen im lebenden Organismus akkumulationsfähig, so dass bereits verhältnismässig geringe Konzentrationen bei längerfristiger Einwirkung einen starken Effekt ausüben (die erwähnte Wirkung im Fischversuch könnte demzufolge durch Methylierung verursacht worden sein). Methylquecksilber, um ein Mehrfaches toxischer als anorganische Quecksilberverbindungen, wird bei oraler Einnahme praktisch vollständig, anorganisch gebundenes jedoch zu nur ca. 15% resorbiert. Doch auch die unverletzte Haut passiert Methylquecksilber ohne nennenswerte Schwierigkeiten. Diese polare Verbindung kann rasch durch die Zellmembran transportiert werden und vermag die Barrieren zwischen Blut-Gehirn sowie Blut-Placenta leicht zu durchdringen. Aufgrund der sehr langen biologischen Halbwertszeit (für Forellen 170 bis 340 Tage) erfolgt in der Nahrungskette eine Akkumulation um mehrere Zehnerpotenzen [14]. Noch weitgehend ungeklärt ist, ob bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Schwermetalle mit einer synergistischen Wirkung zu rechnen ist.

Unter der Annahme, dass ein Erwachsener von 60 kg Körpergewicht eine tägliche Dosis von 0,3 mg Quecksilber (wovon höchstens zwei Drittel in organischer Form) ohne Schaden erträgt, wurde 1967 durch die FAO (Food and Agriculture Organization of the UN) und die WHO (World Health Organization) für Lebensmittel ein Grenzwert von 0,5 ppm Hg festgelegt, welcher noch heute allgemeine Gültigkeit hat.

## IV. Fallstudie

### A. Erhebungen

Am 13. und 14. April 1975 wurden der Jagdgesellschaft Rüti ZH drei verendete Graureiher (*Ardea cinerea*)

gemeldet. Bemerkenswert war, dass die Vögel über eine verhältnismässig kurze Gewässerstrecke verteilt im Wasser liegend aufgefunden wurden und, ihrem Erhaltungszustand nach zu schliessen, der Tod ungefähr gleichzeitig eingetreten sein musste. Die Sektion liess vermuten, dass die Tiere ertrunken sind. Verschiedene Symptome wiesen auf eine Schädigung durch Schwermetalle hin. Der Befund spricht für eine Belastung des Lebensraumes mit Zink und Quecksilber, wobei mangels Vergleichszahlen die Interpretation der Analysendaten unsicher ist.

Graureiher sind, mit Ausnahme jenes Bestandesanteils, der alljährlich die südlichen Winterquartiere aufsucht, weitgehend standorttreu. Obschon sie verschiedene Kleintiere wie Würmer, Insekten, Mollusken, Amphibien, Kleinsäuger usw. zu sich nehmen, besteht der Hauptteil ihrer Nahrung aus Fischen. Es lag deshalb nahe, den Schwermetallgehalt der Fische aus dem betreffenden Gewässerabschnitt zu überprüfen, obschon wir uns bewusst waren, dass die im Vogel angereicherten Schwermetalle durchaus von anderen Örtlichkeiten stammen konnten. Als Basiswert dienten Fische aus der Jona oberhalb von Rüti und als zweite Bezugsgrösse Exemplare aus dem Weierbach, einem kleinen Zufluss aus nicht besiedeltem, mehrheitlich bewaldetem und landwirtschaftlich extensiv genutztem Einzugsgebiet.

In Tabelle 1 sind die Analysenwerte für Quecksilber angegeben. Offensichtlich findet im Längsprofil eine Anreicherung dieses Schwermetalls statt.

Tabelle 1: Quecksilbergehalt der Fischproben in ppm Hg (Probenbezeichnung vgl. Abb. 2)

Entnahmestelle	Entnahmedatum	Muskulatur	Innereien	Leber
A	16. 6. 1975	0,03	0,37	0,30
B	16. 6. 1975	0,08	0,70	0,38
C	16. 6. 1975	0,14	0,69	0,86
D	16. 6. 1975	0,11	1,39	0,64
E	10. 5. 1976	0,07	0,05	0,18

Um näheren Einblick zu erhalten, prüften wir Sedimentproben auf ihren Quecksilbergehalt (Tabelle 2).

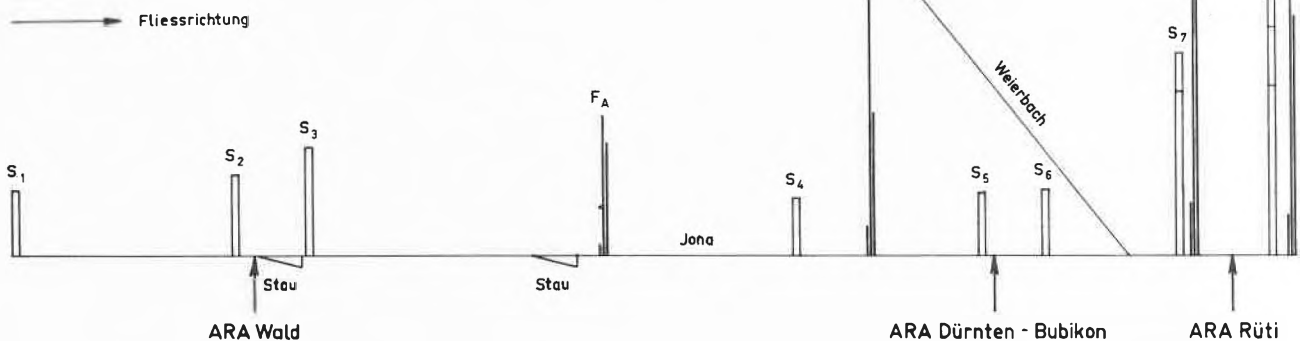


Abb. 3: Im Längsprofil der Jona findet eine massive Aufstockung des Quecksilbergrundpegels statt. Der Kontaminationsgrad der Fische wurde für Muskulatur, Innereien und Leber getrennt untersucht, wobei sich keine wiederkehrende relative Abstufung zeigte. Die Entnahme der Sedimentproben (S) wie auch des Fischmaterials (F) erfolgte in der Periode Juni 1975 bis Mai 1976.

Tabelle 2: Quecksilbergehalt der Sedimentproben (Probenbezeichnung vgl. Abb. 2)

Entnahmestelle	Entnahmedatum	ppm Hg
1	11. 2. 1976	0,086
2	21. 5. 1976	0,108
3	11. 2. 1976	0,145
4	11. 2. 1976	0,077
5	10. 5. 1976	0,084
6	10. 5. 1976	0,089
7	12. 12. 1975	0,218
7	11. 2. 1976	0,270
8	6. 11. 1975	0,350
8	12. 12. 1975	0,226
8	11. 2. 1976	0,305
9	10. 5. 1976	0,069

Über die Probenahmestellen orientiert Abb. 2; Abb. 3 vermittelt eine Übersicht über die Untersuchungsergebnisse.

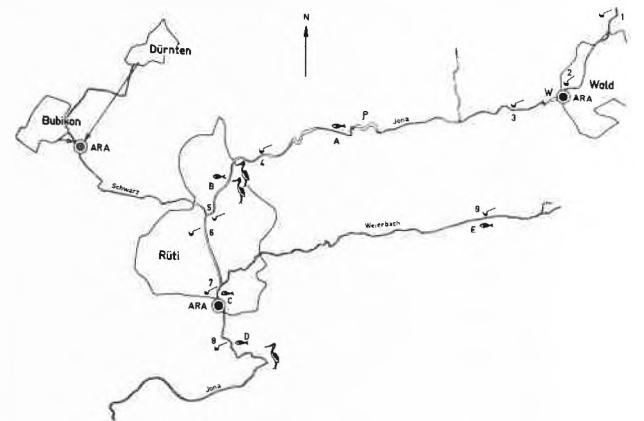


Abb. 2: Der Quecksilbergehalt des aquatischen Ökosystems der Jona wurde anhand von Untersuchungen im Sediment (1 bis 8), im Fisch (A bis D) sowie Vergleichsproben aus einem Zufluss überprüft.

- ARA = Abwasserreinigungsanlage
- W = Stauweiher Wellenwaage
- P = Stauweiher Pilgersteg

## B. Analytik

### 1. Apparatives

Sämtliche Quecksilberanalysen wurden auf dem Atomabsorptionsspektrometer (AAS) Modell 403 der Firma *Perkin-Elmer* in Kombination mit dem Quecksilberanalysator MAS-50 und einem Hitachi-Schreiber Mod. 165 durchgeführt. Die Trennung des Schlammes vom Wasser erfolgte auf der Zentrifuge Rotanta S der Firma *Hettich*.

### 2. Methodik

#### a) Aufarbeiten der Sedimentproben:

Um die Gesamtkonzentration an Quecksilber im Sediment bestimmen zu können, mussten wir uns vorerst auf eine definierte Probe festlegen und zwar deshalb, weil der Feststoffgehalt je nach Art der Probenahme enormen Schwankungen unterliegt. Das wässrige Sediment wurde zur Auftrennung bei  $2000 \text{ Min}^{-1}$  während 3 Minuten zentrifugiert. Vom resultierenden Sediment entnahmen wir 10 g Homogenisat und gaben dieses in einen Rundkolben, ausgerüstet mit Rückflusskühler und Kodenswasserfänger. Nach Zusatz von je 20 ml destilliertem Wasser und 30 ml konzentrierter Salpetersäure wurde anschliessend während 3 Stunden gekocht, auf 100 ml aufgefüllt und filtriert.

#### b) Aufarbeiten des Fischmaterials:

Die einzelnen Exemplare wurden aufgetrennt und Muskelfleisch, Leber und Innereien einzeln der Untersuchung zugeführt (siehe Tabelle 1). Für die zur Probenaufbereitung erforderlichen Aufschlüsse benutzten wir dieselbe Apparatur wie bei den Sedimenten. Eine Abweichung bestand jedoch darin, dass als Aufschlussmedium ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure im Mischungsverhältnis von 1:3 verwendet wurde. Die Aufschlussdauer richtete sich nach der Art des Materials und betrug 1 bis 3 Stunden. Die nach dieser Methode nicht aufschliessbaren Fettanteile wurden, nach dem Auffüllen auf ein definiertes Volumen, abfiltriert.

#### c) Bestimmung des Quecksilbers:

Zur Quecksilberbestimmung benutzten wir die Methode nach *Hatch und Ott* [10]. Dieser liegt das Prinzip zugrunde, dass das leicht reduzierbare Quecksilber(II)-Ion mit Zinn(II)-Chlorid zu elementarem Quecksilber reduziert wird. Infolge des relativ hohen Dampfdrucks kann es ausgetrieben und mit der flammenlosen AAS bestimmt werden. Entscheidend für das Funktionieren dieses Prinzips ist, dass für den Aufschluss des Probenmaterials ein Verfahren gewählt wird, welches komplex gebundenes und organisches Quecksilber in die elementare Form überführt. Bei diesem Verfahren gliedert sich die Quecksilberbestimmung in die folgenden vier Schritte:

##### Kühlen der Probe:

Nachdem die zur Analyse erforderliche Probemenge in die Reaktionsflasche abgemessen war, wurde sie im Eisbad auf 0 bis  $2^\circ\text{C}$  abgekühlt. Durch diese Massnah-

me entfällt der Einsatz einer Magnesiumperchlorat-Trockenpatrone.

##### Reduktion des $\text{Hg(II)}$ -Ions:

Das nach oxidativem Aufschluss vorliegende zweiwertige Quecksilber kann problemlos durch Zugabe von  $\text{Sn(II)}$ -chlorid zu elementarem Quecksilber reduziert werden.

##### Austreiben des $\text{Hg}^\circ$ -Dampfs:

Mit Hilfe eines speziell gefertigten Blasenerzeugers und einer Umwälzpumpe wurde der Quecksilberdampf so lange durch eine 15 cm lange Absorptionsküvette, welche dem Lichtstrahl einer Quecksilberhohlkathodenlampe ausgesetzt war, rezirkuliert, bis der Detektor eine maximale Extinktion anzeigte.

##### Messung der Quecksilberkonzentration:

Die Messung des freigesetzten elementaren Quecksilbers erfolgte mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorption. Dabei bewirken die Quecksilberatome eine ihrer Anzahl proportionale Absorption, gemessen auf der Wellenlänge von 253,6 nm. Geeicht wurde mit Standardlösung, die jeweils 0,1 bis  $0,4 \mu\text{g Hg}$  enthielt. (vgl. Abb. 4).

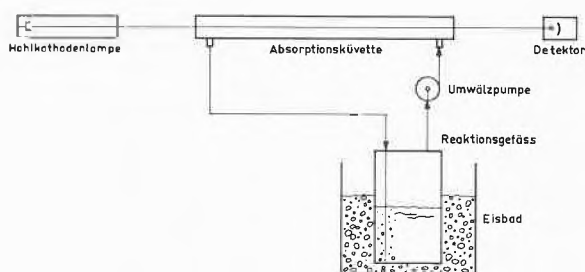


Abb. 4: Prinzipschema zur flammenlosen Quecksilberbestimmung nach *Hatch und Ott*.

## C. Ergebnis

Aus technischen Gründen konnten die Probenahmen zeitlich nicht in jedem Fall aufeinander abgestimmt werden. Allerdings ist eine verhältnismässig gute Übereinstimmung der Resultate zwischen den einzelnen Sedimentproben von Stelle 7 und Stelle 8 zu beobachten. Nach unserem Dafürhalten lassen sich die Analysenwerte deshalb bedingt untereinander vergleichen, um so mehr, als mit Methylquecksilber kontaminierte Sedimente viele Jahrzehnte benötigen sollen, bis sich der natürliche Grundpegel wieder eingestellt hat [13]. In der Jona oberhalb der Ortschaft Wald ist nur eine verhältnismässig geringe, dem Weierbach vergleichbare Quecksilberkontamination des Sediments festzustellen. Oberhalb der Kläranlage Wald wird, im Verhältnis zur Grundbelastung, eine bescheidene additive Wirkung lokaler Emissionen sichtbar. Das Abwasser der Kläranlage gelangt in den Stauraum Wellenwaage, weshalb eine Probenahme unmittelbar unterhalb der Einleitungsstelle nicht möglich ist. Staustrecken weisen in-

folge des durch die verringerte Fließgeschwindigkeit erhöhten Sedimentrückhalts bis achtmal höhere Quecksilberkonzentrationen im Sediment auf. Ferner verursacht der Anstieg der Primärproduktion eine die Retention fördernde Anreicherung von organischem Material [6]. Trotzdem ist im vorliegenden Fall unterhalb des Stauraumes ein erhöhter Gehalt im Sediment festzustellen. Es ist denkbar, dass durch die häufigen Entleerungen der Stauhaltung (mehrmals jährlich) angereicherte Sedimente in den Bereich der Probenahmestelle verfrachtet werden und dadurch ein irreführendes Bild entsteht. Die folgende Sedimentprobe unterhalb des selten vollständig entleerten Stauraumes Pilgersteg ist wiederum relativ geringfügig kontaminiert. Auch der Zufluss der Schwarz beeinflusst die Verhältnisse in der Jona kaum. Erst oberhalb der Kläranlage Rüti sind ganz massive Anreicherungen festzustellen, die durch das zugeleitete geklärte Kommunalabwasser nur unwesentlich aufgestockt werden.

Mit Abb.1 wird auf die verschiedenen Transportwege hingewiesen, über welche Quecksilber in der Umwelt verteilt wird und schliesslich in die Gewässer gelangt. Dem Prozess der Auswaschung aus der Atmosphäre kommt dabei besondere Bedeutung zu; der zivilisatorische Quecksilberabfall gelangt mehrheitlich mindestens kurzfristig in die Atmosphäre. Der Ausstoss wird teilweise bereits in unmittelbarer Nähe der Emissionsquelle in einem Umkreis von weniger als 5 km niedergeschlagen und verursacht lokal einen erhöhten «fall-out». Der mengenmässig dominante restliche Anteil wird hingegen sehr weiträumig verteilt und führt zu einer allgemeinen Grundbelastung [11].

Die Immissionsglocken der Siedlungsgebiete (5-km-Bereich) überlappen in unserem Beispiel. In die Betrachtungen einzubeziehen ist zudem die regionale Kehrichtverbrennungsanlage in Hinwil (vgl. Abb.5). Naturgemäss sind die lokalen Windverhältnisse für die Ausbreitung der Immissionen weitgehend verantwortlich. Da Westwindlagen allgemein vorherrschen, ist, in Abweichung zur dargestellten Situation, eine Ausweitung der hauptsächlich betroffenen Region in östlicher Richtung anzunehmen. Damit ist auch das Einzugsgebiet des Weierbachs stärker tangiert.

Gezielte Untersuchungen [2] haben ergeben, dass beträchtliche Unterschiede im Retentionsvermögen verschiedener Vegetationstypen bestehen. Aus der Atmosphäre stammendes Quecksilber wird durch Waldböden wesentlich wirkungsvoller zurückgehalten als von baumlosen offenen Flächen. Im Einzugsgebiet des auffallend schwach kontaminierten Weierbachs finden sich ausgedehnte Waldungen. Es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, dass der erwähnte Effekt in unserem Fall von einer gewissen Bedeutung ist. Immerhin befindet sich das Gewässer verhältnismässig nahe bei industriellen Ballungsräumen und Siedlungsgebieten.

Der aus gereinigtem Abwasser stammende Quecksilber-eintrag ist nicht von dominanter Bedeutung. Im Sediment der Jona kann wohl unterhalb der Kläranlage

Wald eine gewisse Aufstockung festgestellt werden, welche jedoch wie erwähnt nicht zwingend unmittelbar durch gereinigte Abwässer verursacht wurde. Die Schwarz, mit gereinigten Kommunalabwässern stark belastet, sowie der Ablauf der Kläranlage Rüti sind ohne nennenswerten Einfluss auf den Quecksilbergehalt der Jona. Diese Resultate – insbesondere der Vergleich zwischen den Probenahmestellen 7 und 8 – deuten darauf hin, dass Kläranlagen als eigentliche Quecksilberfallen wirken. Das zweifellos im Abwasser vorhandene Quecksilber wird sehr wirkungsvoll zurückgehalten. Eine Methylierung, und damit eine Umwandlung in die leicht lösliche Form, findet offensichtlich nicht statt, da sonst ein rascher und weitgehender Austrag in das Gewässer erfolgen müsste.

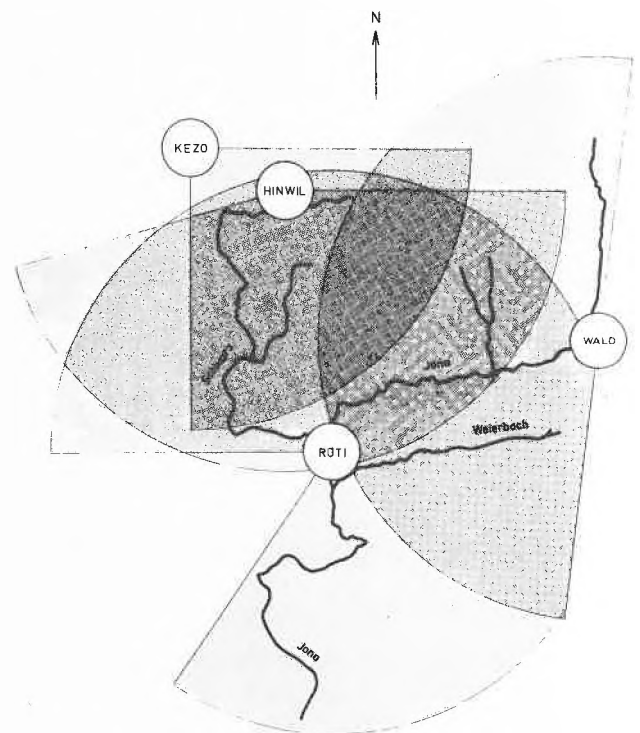


Abb.5: Immissionsglocken für Quecksilber. Dargestellt ist der Bereich höchster Konzentration (Distanz bis 5 km). KEZO = Regionale Kehrichtverbrennungsanlage

Durch ungeklärte Abwässer können hingegen erhebliche Mengen von Quecksilber in die Gewässer eingetragen werden [1]. Von besonderer Bedeutung sind Abwässer aus der Dentalbehandlung sowie Sickerwässer von Friedhöfen und Kehrichtdeponien. Bis 1973 sind der betroffenen Gewässerstrecke (zwischen den Probenahmestellen 6 und 7) die ungeklärten Abwässer von drei Zahnärzten zugeleitet worden. Ferner befinden sich im fraglichen Einzugsgebiet zwei bedeutende Friedhöfe, einige rekultivierte Kehrichtdeponien und das Gaswerk von Rüti.

Es ergibt sich somit, dass die Quecksilberkontamination des überprüften Lebensraumes mit aller Wahrscheinlichkeit auf Auswaschungen aus der Atmosphäre

(Grundbelastung) und auf ungereinigte Abwässer bzw. Sickerwässer (Aufstockung) zurückzuführen ist.

Das derzeitige Ausmass der Quecksilberbelastung erscheint, absolut betrachtet, bedeutungsvoll. Eine akute Gefährdung des Menschen ist hingegen nicht gegeben. Nach allgemeiner Ansicht soll der Erwachsene 0,3 mg Quecksilber pro Woche (wovon höchstens  $\frac{2}{3}$  in organischer Form) in den Körper aufnehmen können, ohne dass ernsthafte Schäden auftreten (auf dieser Basis wurde der internationale Richtwert von 0,5 ppm für Nahrungsmittel festgelegt). Dies würde in unserem Fall bedeuten, dass der Genuss von mehr als 2 kg Fischfleisch pro Woche mit dem höchsten gemessenen Kontaminationsgrad gefahrlos möglich wäre.

### V. Zusammenfassung

In einem eng begrenzten Abschnitt der Jona bei Rüti ZH sind am 14. April 1975 drei verendete Graureiher (*Ardea cinerea*) aufgefunden worden. Dieses merkwürdige zeitliche und örtliche Zusammentreffen bildete den Anlass für eine toxikologische Untersuchung. Nachdem feststand, dass die Vögel Symptome einer Schwermetallvergiftung, insbesondere mit Zink und Quecksilber, aufwiesen, führten wir umfassendere Abklärungen durch.

Im vorliegenden Aufsatz sind lediglich Resultate von Quecksilberuntersuchungen ausgewertet.

Der Nahrungskette entsprechend prüften wir einzelne über das Längsprofil verteilte Fischpopulationen auf den Grad der Quecksilberkontamination und verglichen die Resultate mit Material aus einem unbelasteten Seitengewässer. Die deutlich sichtbare Zunahme der Anreicherung in der Fliessrichtung veranlasste uns, Sedimentproben zu analysieren. Die Auswertung der Sedimentanalysen gestattet folgende Feststellungen:

- Quecksilberemissionen in die Atmosphäre werden weiträumig verteilt und führen zu einer allgemeinen Grundbelastung. Anzeichen lokaler Auswirkungen von Immissionsglocken liessen sich nicht feststellen.
- Der Quecksilbergehalt des kommunalen Abwassers wird in biologischen Kläranlagen wirkungsvoll reduziert, so dass sie eine Barriere gegen den Eintrag in die Gewässer darstellen.
- Staustrecken von Fliessgewässern wirken als Quecksilberfallen.

### Literatur

- 1 *Th. R. Blackburn*: Mercury in sediments of the Horwer Bucht and tributary streams, Switzerland. Schweiz. Z. Hydrol., 35 (1973) 201.
- 2 *S. Bombosch* und *L. Peters*: Quecksilber in Lebensräumen Süd-Niedersachsens. Die Naturwissenschaften, 62 (1975) 575.
- 3 *G. Bringmann* und *R. Kühn*: Vergleichende wasser-toxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebschen. Gesundheits-Ingenieur, 80 (1959) 115.
- 4 *J. M. Cohen*: Trace metal removal by wastewater treatment. Technology Transfer, U.S. Environmental Protection Agency, Jan. 1977.
- 5 *F. Dietz*: Die Anreicherungen von Schwermetallen in submersen Pflanzen, gwf-wasser/abwasser, 113 (1972) 269.
- 6 *R. Dworsky*, *F. Ebner*, *H. Gams* und *L. J. Ottendorfer*: Untersuchungen über den Quecksilbergehalt in österreichischen Oberflächengewässern. Österreichische Abwasser-Rundschau, 18 (1973) 22.
- 7 *C. Eriksson* und *D. C. Mortimer*: Mercury uptake in rooted higher aquatic plants. Verh. Internat. Verein. Limnol. 19 (1975) 2087.
- 8 *T. Fagerström* und *A. Jernelöv*: Some aspects of the quantitative ecology of mercury. Water Research, 6 (1972) 1193.
- 9 *M. Fujita* und *K. Hashizume*: Status of uptake of mercury by the fresh water diatom *Synedra ulna*. Water Research, 9 (1975) 889.
- 10 *R. Hatch* und *W. L. Ott*: Determination of Submicrogram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectroscopy. Anal. Chem., 40 (1968) 2085.
- 11 *A. B. Jernelöv*: Mercury fall-out from the atmosphere. Föderation Europäischer Gewässerschutz, S. 55, Zürich (1974).
- 12 *L. Karbe*, *N. Antonacopoulos* und *C. Schnier*: The influence of water quality on accumulation of heavy metals in aquatic organisms. Verh. Internat. Verein. Limnol., 19 (1975) 2094.
- 13 *D. G. Langley*: Mercury methylation in an aquatic environment. Journ. Water Poll. Control Fed., 45 (1973) 44.
- 14 *W. Müller*: Zur Methylierung von Quecksilber. Jahrbuch Vom Wasser, 39 (1972) 257.
- 15 *B. H. Olson* und *R. C. Cooper*: Comparison of aerobic and anaerobic methylation of mercuric chloride by San Francisco Bay Sediments. Water Research, 10 (1976) 1123.
- 16 *D. P. Sartory* und *B. J. Lloyd*: The toxic effects of selected heavy metals on unadapted populations of *Vorticella convallaria* var. *similis*. Water Research, 10 (1976) 1123.
- 17 *A. B. Shin* und *P. A. Krenkel*: Mercury uptake by fish and biomethylation mechanisms. Journ. Water Poll. Control Fed. 48 (1976) 473.
- 18 *S. L. Warnick* und *H. L. Bell*: The acute toxicity of some heavy metals to different species of aquatic insects. Journ. Water Poll. Control Fed., 41 (1969) 280.

### Kernenergiewerke in der Schweiz 1976

Die folgenden Ausführungen sind dem soeben erschienenen Jahresbericht 1976 der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie entnommen.

1976 war für die drei Schweizer Kernenergiewerke Beznau I und II sowie Mühleberg wiederum ein Rekordjahr, erreichten sie doch die höchste Jahresproduktion elektrischer Energie seit ihrer Inbetriebnahme. Insgesamt lieferten die drei Anlagen im Berichtsjahr 7,55 Milliarden Kilowattstunden, und dies bei einer Arbeitsausnutzung von weit über 80%.

Beim Kernenergiewerk Gösgen konnten im Berichtsjahr die Rohbauarbeiten praktisch abgeschlossen werden. Nahezu alle grossen Energiewerkskomponenten befanden sich auf der Baustelle in Montage. Es ist vorgesehen, das Energiewerk (920 MW), das über einen Druckwasserreaktor der «Kraftwerk Union» verfügt, im Laufe des Jahres 1978 in Betrieb zu nehmen.

Beim Kernenergiewerk Leibstadt wurden die Bauarbeiten aufgrund der Ende 1975 erteilten ersten Teilbaubewilligung wieder aufgenommen. Die Arbeiten am Reaktorgebäude, Maschinenhaus und Aufbereitungsgebäude machten im Jahre 1976 gute Fortschritte. Auch die Fabrikation einzelner Grosskomponenten in den Lieferwerken ist in vollem Gang. Das Energiewerk mit einer Leistung von 942 MW wird mit einem Siedewasserreaktor ausgerüstet und vom Konsortium Brown Boveri/General Electric schlüsselfertig errichtet. Die Inbetriebnahme ist bei einem planmässigen Verlauf der weiteren Arbeiten für 1980 vorgesehen.

Im Sommer 1976 haben die Sicherheitsbehörden des Bundes mit der Bearbeitung der Unterlagen im Hinblick auf die Erteilung der nuklearen Baubewilligung für das Kernenergiewerk Kaiseraugst begonnen. Die Anlage von 925 MW wird mit einem Siedewasserreaktor von General Electric und einer BBC-Turbine ausgerüstet. Mit Ausnahme der Fertigstellung einiger Infrastrukturbauten ruhten die Arbeiten auf der Baustelle. Die Kernenergiewerk Kaiseraugst AG hat jedoch in unmittelbarer Nähe der Baustelle ein Informationszentrum erstellt, welches das Gespräch zwischen Bevölkerung und Bauherrschaft fördern soll.

Die «Kernenergiewerk Graben AG» gelangte im Berichtsjahr in den Besitz der ordentlichen Baubewilligung nach kantonalem Recht und der Konzession für die Entnahme von Trink- und Brauchwasser aus den Grundwasservorkommen in der Gemeinde Oberbipp. Damit verfügt die Gesellschaft mit Ausnahme der nuklearen Baubewilligung, wofür bereits im März 1974 das Gesuch gestellt wurde, über sämtliche für den Bau des Energiewerks rechtskräftigen Bewilligungen. Als Lieferant der 1140-MW-Anlage mit Siedewasserreaktor war 1974 das Konsortium Brown Boveri/General Electric ausgewählt worden. Die Gesellschaft befasste sich mit der Beschaffung von Natururan, das nach Vertrag der amerikanischen Energiebehörde ERDA als Pflichtmenge für die Anreicherung des Erstkerns geliefert werden muss. Für die Uranversorgung auf weitere Sicht schloss sie ausserdem mit einer Tochtergesellschaft des Chemiekonzerns Freeport Minerals Company einen langfristigen Liefervertrag ab.

Im Zusammenhang mit den längerfristigen Projekten waren folgende Entwicklungen zu verzeichnen:

Bezüglich des Gesuchs um die Standortbewilligung für das Projekt Rütli im St. Galler Rheintal, welches am 6. September 1971 eingereicht worden war, konnten trotz wiederholter Bemühungen bei den zuständigen Bundesbehörden keine Fortschritte erzielt werden. Insbesondere wurde ein Termin für das abschliessende Expertengespräch zwischen Vertretern der österreichischen und schweizerischen Behörden noch nicht festgelegt.

Im Hinblick auf das Kernenergiewerk Verbois der «S. A. l'Energie de l'Ouest-Suisse» wurden die 1975 eingegangenen Offerten einer weiteren Prüfung unterzogen und die allgemeinen Projektierungsarbeiten weitergeführt. Für weitere Abklärungen wurden auf dem Standort einige Vorbereitungen für geologische Untersuchungen getroffen. Am 14. Januar 1976 wurde ein Rekurs von Genfer Kernenergiewerksgegnern vom Bundesrat abgewiesen. Gleichzeitig wies der Bundesrat auch einen Rekurs des Genfer

Staatsrates, soweit er technische Fragen betraf, ab und überwies die im Rekurs aufgeworfenen Fragen staatsrechtlicher Natur zur Behandlung an das Bundesgericht.

Für das von den «Centralschweizerischen Kraftwerken (CKW)» geförderte Kernenergiewerk Inwil läuft das Verfahren im Hinblick auf die nukleare Standortbewilligung. SVA

### Beginn neuer Erdgaslieferungen durch die Ruhrgas an die Schweiz

Am 1. Oktober 1977 begannen termingerecht die neuen Erdgaslieferungen der Ruhrgas an die Schweiz. Die entsprechenden Liefervereinbarungen zwischen der Ruhrgas AG, Essen, und der Swissgas, Schweizerische Aktiengesellschaft für Erdgas, Zürich, wurden im Sommer 1975 getroffen.

Die Swissgas bezieht seit 1974 holländisches Erdgas im Rahmen eines Vertragswerkes, welches sie mit der italienischen SNAM S. p. A., Mailand, im Einvernehmen mit der holländischen Gasunie N. V., Groningen, abgeschlossen hat; die vertraglich gesicherte Jahresbezugsmenge von 500 Mio m<sup>3</sup> wird derzeit voll ausgeschöpft. Der neue Erdgasbezugsvertrag mit der Ruhrgas bringt der schweizerischen Gaswirtschaft jene zusätzlichen Erdgas mengen, welche in nächster Zukunft für die Bedarfsdeckung benötigt werden. Die Ruhrgas-Lieferungen begannen mit 120 Mio m<sup>3</sup> pro Jahr und wurden im Verlaufe einiger Jahre auf 500 Mio m<sup>3</sup> erhöht.

Die Erdgaslieferungen der Ruhrgas an die Swissgas beruhen auf dem von Ruhrgas beschafften Nordseeegas. Für die Abwicklung der Lieferungen wird die grosse internationale Erdgasleitung von Holland nach Italien verwendet. In der Schweiz wird das im Rahmen der Verträge mit SNAM/Gasunie sowie Ruhrgas bezogene Erdgas durch das Leitungsnetz der Swissgas an die schweizerischen Regionalgesellschaften zur Versorgung der Konsumenten geliefert. S. G.

### Aktion für das Energiesparen auf nationaler Ebene

Am 27. Oktober fand die öffentliche Gründungstagung des Vereins «Schweizerische Aktion Gemeinsinn für Energiesparen» mit einem Referat von Bundesrat Willi Ritschard über «Energiesparen als politische Aufgabe» in Bern statt. Mit der Vereinsgründung sollen sich die am Energiesparen interessierten Kreise von Konsumenten, Wirtschaft und Behörden zu gesamtschweizerisch koordiniertem Vorgehen zusammenschliessen. Ziel ist, durch Information der Öffentlichkeit über die Möglichkeiten zur besseren Nutzung der Energie den Verbrauch in Haushalten und Betrieben zu vermindern sowie die Verwendung von umweltschonenden Energiequellen zu fördern.

Für das Aktionsprogramm sind bereits Arbeitsgruppen tätig, in denen Werbe-, PR- und Medienfachleute mit Technikern und Wissenschaftlern zusammenarbeiten. Beteiligt sind bisher hauptsächlich Vertreter von Verbänden und Unternehmen der Energie- und der Kommunikationsbranchen sowie von Spitzenverbänden, Hochschulen, gemeinnützigen Organisationen, Bund und Kantonen. Der Verein wird als erstes die *Nationale Energiesparkampagne des Bundes*, die Mitte Oktober anläuft, durch eigene Aktionen unterstützen. PLK

### Der Forschungsbericht 1976/77 der ETH Zürich

In stark erweiterter Fassung ist die dritte Ausgabe des Forschungsberichtes der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich für 1976/77 erschienen. Auf rund 630 Seiten berichten 92 Institute und 9 selbständige Professuren über die Ende 1976 laufenden Forschungsprojekte.

Neben der kurzen Beschreibung der Arbeitsgebiete des Instituts sowie von Ziel, Methoden und vorläufigen Ergebnissen der einzelnen Projekte sind auch Namen der Projektleiter und wissenschaftlicher Mitarbeiter als Kontaktpersonen angegeben, ebenso neu angeschaffte wissenschaftlich-technische Einrichtungen

der Institute. Die Fachgebiete sind in der traditionellen Reihenfolge der ETH-Unterrichtsabteilungen gegliedert: Architektur, Bauingenieurwesen, Maschineningenieurwesen, Elektrotechnik, Chemie, Pharmazie, Forstwirtschaft, Landwirtschaft, Kulturtechnik und Vermessung, Mathematik und Physik, Naturwissenschaften, Geistes- und Sozialwissenschaften. Zahlreiche Institute arbeiten allerdings über diese Disziplinen hinweg, wofür insbesondere das erstmals aufgenommene, mit der Universität betriebene Institut für Toxikologie ein Beispiel ist. Neu sind auch folgende Institute und Forschungseinheiten aufgeführt: Atom- und Astrophysik, Elektrische Maschinen, Hochbautechnik, Radiochemie, Statistik, Tierproduktion, Verkehrsplanung und Transporttechnik sowie das Betriebswissenschaftliche Institut und das Mathematische Seminar.

Aus Platzgründen wurden die 1976 abgeschlossenen Projekte nicht aufgenommen. Da die meisten Projekte mehr als zwei Jahre laufen, ergibt sich zusammen mit den früheren Ausgaben 1972 und 1974 ein praktisch lückenloser Überblick. Eine Neuheit ist auch die Liste der Dissertationen (1.5.75–31.12.76), die früher im Semesterprogramm veröffentlicht wurde.

Der Bericht «Forschung 1976/77» (Jahresberichte der Institute) ist erhältlich beim Informationsdienst ETH, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, zum Preis von Fr. 10.–.

### Der neue ETH-Rektor: Professor Hans Grob

Wechsel bei den Delegierten des Rektors.

Am 1. Oktober hat Prof. *Hans Grob*, dipl. Bau-Ing. ETH, das Amt des Rektors an der ETH Zürich angetreten. Er ist innerhalb der Dreier-Schulleitung, der er neben Präsident und Betriebsdirektor angehört, für Lehre und Forschung verantwortlich. Sein Vorgänger, Professor Dr. h. c. *Heinrich Zollinger*, hatte sein Amt während vier Jahren inne.

Der neue Rektor ist seit 1964 ordentlicher Professor an der ETH Zürich und Vorsteher des Instituts für Strassen-, Eisenbahn- und Felsbau. Hans Grob wurde in Winterthur als Bürger von Dinhard/ZH geboren. Er erwarb 1937 das Primarlehrerpatent und nach dem abschliessenden 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).

#### Neuer Delegierter für Weiterbildung

Der Schweizerische Schulrat hat Änderungen bei den nebenamtlichen Delegierten des Rektors zugestimmt. Der Bereich «Studienfragen» (bisher bei Prof. *Christoph Wehrli*) wird aufgeteilt an einen Delegierten für *Diplomstudien* (Prof. *Wehrli*) und einen Delegierten für *Weiterbildung* (neu Prof. *Kurt Dressler*). Professor *Walter Haelg* bleibt Delegierter für Forschung. Das Amt des Delegierten für Studienorganisation, das während vier Jahren Prof. *Carl August Zehnder* ausübte, wird aufgehoben, da diese Aufgaben vom neuen Rektoratsleiter, Dr. *Fritz Kamer*, übernommen werden. PLK

### Neue Verwendungszwecke für Kohlenstofffasern

Als die ersten Nachrichten über ein neues Material, aus Kohlenstoff bestehende Fasern, vor neun Jahren erschienen, erweckten sie in Fachkreisen lebhaftes Interesse, doch erwies es sich im Laufe der Zeit, dass ihre Einsatzmöglichkeiten beschränkt sind. Deshalb bemüht sich der Hersteller, der englische Textilkonzern *Courtaulds*, neue Verwendungszwecke zu ermitteln. In seiner Anlage in Coventry, Mittelengland, gewinnt er gegenwärtig 55 t Kohlenstofffasern im Jahr, doch hat das Interesse für dieses Material offensichtlich bedeutend zugenommen, da das Unternehmen

beabsichtigt, eine weitere Anlage zu errichten, um die Produktion zu verdoppeln. Sollte die Nachfrage am Weltmarkt anhalten, dann könnte die Jahreskapazität innerhalb der nächsten drei Jahre auf 200 t gebracht werden.

Grafil-Fasern, wie die geschützte Bezeichnung lautet, fanden bisher Verwendung im Flugzeugbau, da sie infolge ihres geringen Gewichtes und ihrer für viele Zwecke günstigen Eigenschaften anderen Werkstoffen wesentlich überlegen sind. Deshalb verwendet man sie für Luftschrauben, insbesondere von Hubschraubern, zu hohen Temperaturen ausgesetzten Teilen von Raketenantrieben und Rotorscheiben von Verbrennungsturbinen. Wegen ihrer ausserordentlichen Elastizität und ihres niedrigen Gewichtes stellt man viele Sportartikel, Hockeyschläger, Angelruten, Skier, Golfschläger und Ruder daraus her; denn im Verhältnis zu ihrem Gewicht übertreffen sie Stahl an Festigkeit um das Fünffache!

*Courtaulds* führt bereits jetzt 80% seiner Produktion aus. Sein Hauptabnehmer ist Japan. In neuerer Zeit haben sich auch in der Textilindustrie Teile von Webstühlen aus dem Material als vorteilhaft erwiesen. So verringert sich das Trägheitsmoment bei Schlagstöcken von Webstühlen und ermöglicht hierdurch höhere Laufgeschwindigkeiten.

Von besonderem Interesse ist, dass das genannte Unternehmen mit Kohlenstofffasern verstärkte Kunststoffteile auch im Spritzguss herstellt. Sie sind mit manchen Teilen aus Metall wettbewerbsfähig, haben aber überlegene Eigenschaften und können zum Teil sogar billiger hergestellt werden, weil die Bearbeitungskosten entfallen. EB

Hersteller: *Courtaulds, Ltd.*, 22 Hanover Square, London W1E 5WE, England

### Mit Ultraschall gegen verborgene Materialfehler



Das Bild zeigt einen Ultraschall-Prüfstand im BBC-Werk Birr mit einem 32 Tonnen schweren Endstück einer Niederdruckturbinen. Einzelne Turbinenbauteile sind besonders starker Belastung ausgesetzt und müssen daher mit modernsten Methoden auf kleinste Materialfehler, z. B. Haarrisse, untersucht werden. Schmiedestücke bis zu 60 Tonnen Gewicht werden auf diese Weise analysiert (Photo Brown Boveri).

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

*Verena Gschwind*, dipl. Chem., Clausiusstr. 32, 8006 Zürich  
*Anton Gmür*, dipl. Chem. HTL, Im alten Riet 6, 9494 Schaan

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

## Chronik

### Ehrungen

**Nobelpreis für Chemie.** Die Königliche Schwedische Akademie der Wissenschaften hat den Nobelpreis für Chemie 1977 dem Belgier *Ilja Prigogine* zugesprochen. Prigogine wurde 1917 in Moskau geboren und ist heute Professor der Brüsseler Universität, an der er schon studiert hatte. Er leitet zudem das Zentrum für statische Mechanik und Thermodynamik der Universität von Texas (USA). Der Preis wurde Professor Prigogine zugesprochen für seinen «Beitrag zur irreversiblen Thermodynamik, insbesondere zur Theorie der dissipativen Strukturen». Als dissipativ bezeichnete Prigogine geordnete Strukturen, die an sich instabil und nur in Verbindung mit einer geeigneten Umgebung existenzfähig sind. Die Entwicklung dissipativer Systeme bietet die Möglichkeit, Ordnung aus Unordnung zu erhalten, was als Zufallsergebnis nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit so gut wie ausgeschlossen ist. Prigogine's Theorie der dissipativen Strukturen ist unter anderem für das Verständnis des Lebens von zentraler Bedeutung.

**Nobelpreis für Physik.** Der Preis für Physik 1977 wurde zu gleichen Teilen den Forschern *John H. van Vleck* (geboren 1899), Professor der Harvard University (USA), *Sir Nevill Mott* (geboren 1905), Professor der University of Cambridge (GB), und *Philip Anderson* (geboren 1923), Bell Telephone Laboratories (New Jersey, USA), zugesprochen. Die Ehrung der drei Physiker erfolgte in Würdigung ihrer Arbeiten über die Interaktion von Elektronen und der Kopplung der Bewegungen von Elektronen und Atomkernen in magnetischen, ungeordneten Systemen. Die Forschungsergebnisse der drei Preisträger finden heute in vielen Teilen der Elektronik-Industrie Anwendung. Die Ideen van Vleck's waren für die Entwicklung der Laser entscheidend.

### Ernennungen – Beförderungen

**Universität Bern.** Auf den 1. Januar 1978 wird PD Dr. *Conrad Schneider*, Leiter des Immunchemie-Laboratoriums am Institut für klinische Immunologie, zum Honorarprofessor ernannt. – Professor *James Ferguson*, Australian National University, Canberra, wird vom 1. April bis 30. Juni 1978 als Gastprofessor am Institut für Anorganische Chemie tätig sein.

**Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.** Dr. *Urs P. Fringeli*, Oberassistent am Laboratorium für physikalische Chemie, wurde zum Privatdozent ernannt.

## Veranstaltungen

### Inland

**Basler Chemische Gesellschaft.** 1. Dezember 1977: Professor Dr. *H. Wynberg* (Department of Organic Chemistry, The University Zernikelaan, Groningen, Holland), The Problem of Chirality in Chemi- and Bioluminescence. – 15. Dezember 1977: Prof. Dr. *J. R. Bourne* (Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich), The Effect of the Solvent on Crystal Growth Kinetics (um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie, St.-Johannis-Ring 19).

**Berner Chemische Gesellschaft.** 30. November 1977: Professor Dr. *A. Bauder* (Laboratorium für physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich), Struktur und Dynamik von Molekülen mit grossen internen Bewegungen. – 14. Dezember: Dr. *A. Meyer* (CIBA-GEIGY Photochemie, Fribourg), Neuere Entwicklungen in der Farbphotographie (um 17.15 Uhr im Hörsaal Nr. 481 des Institutes für Organische Chemie, Freiestrasse 3).

**Chemische Gesellschaft Fribourg.** 22. November 1977: Professor Dr. *A. Bauder* (Laboratorium für physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich), Struktur und Dynamik von Molekülen mit grossen internen Bewegungen. – 13. Dezember 1977: Dr. *H. Scherrer* (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Flüssige Kristalle – Einige Beispiele von Synthesen, Eigenschaften und Anwendungen (um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute).

**Chemische Gesellschaft Zürich.** 23. November 1977: Professor Dr. *M. Grätzel* (Institut de chimie physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne), Lichtinduzierte Elektronen-Transferreaktion in mizellaren Systemen und Mikroemulsionen. – 30. November 1977: Professor Dr. *H. Brunner* (Fachbereich Chemie und Pharmazie, Institut für Chemie, Universität Regensburg), Optisch aktive metallorganische Verbindungen der Übergangselemente. – 7. Dezember 1977: Professor Dr. *W. Oppolzer* (Département de Chimie Organique, Université de Genève), Stereoselektive Synthesen von Ringsystemen und Naturstoffen. – 14. Dezember 1977: Dr. *N. M. M. Nibbering* (Laboratorium voor Organische Scheikunde der Universität Amsterdam), Gas Phase Ion Chemistry of Some Aralkyl Compounds (um 17.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes [Altbau] der ETH Zürich).

**Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.** 17. November 1977: PD Dr. *P. Junod* (CIBA-GEIGY Photochemie AG, Fribourg), Die primären Prozesse der Photographie in aufgedampften Silberhalogenidschichten. – 1. Dezember 1977: Dr. *H. Kiess* (RCA Laboratories, Zürich), Elektrophotographie mit Kamera-Empfindlichkeit. – 15. Dezember 1977: Prof. Dr. *H. Meier* (Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg), Neutronenradiographie – Grundlagen und Problematik (um 17.15 Uhr im Hörsaal F82, Clausiusstrasse 25).

### Fourth International Congress of Pesticide Chemistry (IUPAC)

Der 4. Internationale Kongress der Pestizidchemie findet unter dem Patronat der Internationalen Union der Reinen und Angewandten Chemie (IUPAC) vom 24. bis 28. Juli 1978 an der ETH in Zürich, Schweiz, statt.

Das wissenschaftliche Programm besteht aus Symposien, Workshops und Discussion (Poster) Sessions und gliedert sich in die folgenden 7 Hauptsektionen: I. Synthese von Pestiziden, II. Chemische Struktur und biologische Wirkung, III. Naturstoffe mit biologischer Wirksamkeit, IV. Biochemie der Schädlinge und Wirkungsmechanismus der Pestizide, V. Abbau, VI. Pestizidrückstände, VII. Formulierungsschemie.

Mit dem Kongress ist eine Ausstellung wissenschaftlicher Instrumente und Bücher verbunden. Gelegenheit für verbilligte Exkursionen während und nach dem Kongress. Kongresssprache ist Englisch, keine Simultanübersetzung. Auskunft und Anmeldung: M. Spindler, Congress Secretariat, 4th International Congress of Pesticide Chemistry, P.O. Box 182, CH-4013 Basle, Switzerland.

## Ausland

### 2nd FECEM Conference on Organometallic Chemistry on «Stereochemical Aspects of Organometallic Reactions»

Hamel/Weser, FRG, 26–29 September 1978

Further information: Prof. Dr. H. Lehmkuhl, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr/FRG.

## Buchbesprechungen

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk, Band 40, Titan-Organische Verbindungen, Teil 1: Einkernige Verbindungen I. Redakteur: A. Slawisch. XIV + 212 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 481,-.

Dieser erste von insgesamt drei Bänden über Titan-Organische Verbindungen führt ins Gebiet der löslichen Ziegler-Natta-Katalysatoren. Der Aufbau entspricht der bisherigen Gepflogenheit: Ausgehend von  $\sigma$ -Liganden bzw. von Verbindungen  $R_{(4-n)}TiX_n$  führt der Weg über  $^2L$ ,  $^3L$  und  $^4L$ -Verbindungen zum breiten Feld der  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Verbindungen. Der Band schließt mit den Verbindungen mit einem  $^3L$ -Liganden. Dabei werden nicht nur Verbindungen aufgenommen, deren Existenz bewiesen ist, sondern auch vermutete Zwischenprodukte von wichtigen Reaktionen. Die Literatur ist bis Ende 1975 ausgewertet.

P. Schindler

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Formula Index, Vol. 6: C<sub>13</sub>–C<sub>23</sub>. XV + 282 Seiten. Hauptredakteur: R. Warncke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 646,-.

H. Güdel

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Blei, Teil A, 2a: Kosmochemie, Geochemie. Hauptredakteur: I. Kubach. XIV + 280 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 581,-.

Der interessante und gut abgefasste Band ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Abschnitt wird die Kosmochemie erörtert. Reizvoll sind hier die Angaben über Pb in Mondgesteinen. Im zweiten Teil sind für 297 Pb-haltige Mineralien Strukturen sowie Grenz- und Mittelwerte von Bleigehalten enthalten. Der dritte Teil bringt die Isotopengeochemie des Bleis.

P. Schindler

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk.

Band 37: Borverbindungen. Teil 10: Verbindungen mit vierfach koordiniertem Bor. XX + 207 Seiten. Redakteure: K. Niedenzu und K.-C. Buschbeck. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 621,-.

Band 42: Borverbindungen. Teil 11: Carborane 3. XIV + 207 Seiten. Redakteure: K. Niedenzu und K.-C. Buschbeck. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 493,-.

Mit diesen beiden Bänden wird die gutgelungene Bor-Reihe fortgesetzt. Nachdem die tetraedrischen Borate und Tetrahydroborate bereits in früheren Bänden besprochen wurden, folgen in Teil 10 verschiedene weitere Verbindungen mit tetraedrisch koordiniertem Bor: Neutrale B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Derivate, Boroniumsalze, Tetrahalogenborate und Carbonylborane.

Teil 11 ist der dritte Band zum Thema Carborane und befasst sich mit den Dicarba-closo-dodecaboranen und ihren Derivaten. In beiden Bänden ist die Literatur bis Ende 1975 ausgewertet.

P. Schindler

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Radium und Isotope. Ergänzungsband 2: Element und Verbindungen. XIV + 305 Seiten. Redakteur: K. Swars. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 651,-.

Nach dem vor kurzem erschienenen ersten Ergänzungsband für Radium, welcher der Geschichte, Geochemie und Kosmochemie des Radiums gewidmet war, befasst sich der vorliegende Ergänzungsband 2 mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Radiums und seiner Verbindungen. Chemische Trennverfahren und radioaktive Eigenschaften des Radiums nehmen einen sehr breiten Raum ein, während über die chemischen Eigenschaften des Radiums und seiner Verbindungen offenbar nur wenig Literatur existiert. Der ganze Band ist in englischer Sprache abgefasst. Die Dokumentation ist sorgfältig, die Darstellung übersichtlich, und die Literatur wurde bis Ende 1975, in einigen Fällen sogar bis Ende 1976, berücksichtigt.

H. Güdel

### Fundamentals of Clinical Chemistry

Edited by N.W. Tietz. XXVI + 1263 pages. Holt-Saunders Ltd. Eastbourne. Bound £ 24,-.

Die Neuauflage von N.W. Tietz «Fundamentals of Clinical Chemistry» durch Saunders trägt der raschen Entwicklung Rechnung, die in den letzten Jahren auf dem Gebiet der klinischen Chemie erzielt wurde.

Das neu überarbeitete Buch ist in 22 Kapitel gegliedert, von denen jedes einzelne eine in sich verständliche Darstellung mit Literaturhinweisen enthält. Dies erlaubt dem interessierten Leser ein rasches Einarbeiten in spezielle Probleme der einzelnen Fachbereiche.

Die ersten Kapitel behandeln allgemeine Laborpraxis, Instrumentation, Statistik, Normalwerte, Qualitätskontrolle, Automation und Labor-Computer mit besonderer Berücksichtigung klinisch-chemischer Problemstellungen.

Die weiteren Kapitel befassen sich mit einzelnen Stoffklassen wie Proteine und Aminosäuren, Hämoglobin, Porphyrine, Lipide, Vitamine und Enzyme. Für jede Stoffklasse werden die chemischen und biochemischen Grundlagen kurz erläutert. Anschließend werden praktische Laborvorschriften zur Bestimmung einzelner Stoffwechselprodukte und deren klinische Bedeutung beschrieben.

Es folgen gut verständliche Darstellungen über den Säure-Basen-Haushalt, die Elektrolyte und die Blutgasanalyse sowie der Prüfung endokrinologischer und einzelner Organfunktionen (Niere, Leber, Magen-Darm-System).

Der Abschluss des Buches bildet ein Kapitel über die Bestimmung von Drogen und toxischen Stoffen.

Das Buch eignet sich in vorzüglicher Weise für Mediziner und Biochemiker, die sich in das Gebiet der klinischen Chemie einarbeiten möchten. Seine praktische Ausrichtung macht es zu einer nützlichen Informationsquelle für den klinisch-chemischen Laboratoriumsbetrieb.

J. Berüter

### Microscale Manipulations in Chemistry

Vol. 44. By *T.S. Ma* und *V. Horak*. XIII + 488 pages. John Wiley + Sons Ltd., Chichester/New York/Sydney/Tokio/Mexico. Bound £ 19.40

Das Buch behandelt die mikrochemischen Apparate-Techniken, wobei der Schwerpunkt vor allem bei den einfacheren Geräten für die Manipulation mit Substanzproben unter einem Gramm liegt. Es beginnt mit einer Übersicht über die allgemeine Labortechnik in einem mikrochemischen Laboratorium. Es folgen Angaben über die Möglichkeiten der Trennung und Aufbereitung fester Stoffe mit Hilfe von Sublimation, Zonenschmelzen, mechanischen Trennverfahren und Sedimentation. Nach einer kurzen Einführung in das Grundprinzip der chromatographischen Trennmethode wird auf die Dünnschicht-, Papier-, Trockensäulen-, Säulen-, moderne Hochleistungs-, Gas- und Gelchromatographie, desgleichen auf die Elektrophorese und auf Ionenaustauschverfahren hingewiesen. Weiter folgen Angaben über verschiedene Destillationsapparate. In den letzten Kapiteln wird auf die Probenentnahme, die Aufbewahrung und die Reinigung analytischer Substanzproben eingegangen. Ein umfangreiches Register von 44 Seiten und ein internationales Adressenverzeichnis von Lieferfirmen für mikrochemische Apparaturen erleichtern das Auffinden und die Anwendung von bestimmten Techniken. Das Buch enthält 159 Abbildungen und über 1600 Literaturangaben, wobei Artikel bis 1973 berücksichtigt wurden. Dies hat zur Folge, dass sehr viele Methoden im Text nur mit ein bis zwei Zeilen gestreift werden und man demzufolge auf die Originalliteratur zurückgreifen muss. Trotzdem wird dieses interessante Buch vor allem als Nachschlagewerk und zur Ideenvermittlung bei der Substanzaufbereitung im Mikromassstab nützliche Dienste leisten. Es wendet sich vor allem an die in Forschung und Analytik tätigen Chemiker.

Y. Cramer

### Neutron Scattering in Chemistry

By *G.E. Bacon*. 186 pages. Butterworths, London/Boston 1977. Bound £12.50.

*G.E. Bacon*, ein Pionier auf dem Gebiet der Neutronenstreuung unternimmt mit dem vorliegenden Buch den Versuch, auf knappem Raum eine Zusammenstellung der Anwendungsbereiche der Neutronenstreuung in der Chemie zu präsentieren. Seiner Zielsetzung, den Appetit des Chemikers auf Neutronen zu wecken, wird das Buch durchaus gerecht. Unter weitgehendem Verzicht auf die Behandlung der theoretischen Grundlagen werden an illustrativen Beispielen die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten von Neutronenstrahlen in der Chemie demonstriert und diskutiert.

Nach einer kurzen Einführung und Übersicht über die experimentellen Techniken werden zunächst kristallographische Untersuchungen behandelt, wobei Strukturen mit leichten Elementen und die Ausnutzung von Isotopie-Effekten im Vordergrund stehen. Weitere Kapitel beschäftigen sich mit der Korrelation von Röntgen- und Neutronenbeugung und Untersuchungen von biologischem Material unter Einschluss der Kleinwinkelstreuung. Ein recht junges Anwendungsgebiet ist mit «Measurements of Covalency» überschrieben, wobei die magnetische Neutronenstreuung mit polarisierten Neutronen diskutiert wird. Der inelastischen Neutronenstreuung, «Molecular Spectroscopy» ist ein umfangreiches Kapitel gewidmet. Weitere Überschriften sind

«Defects and Non-Stoichiometry», «Polymers», «Liquids, Glasses and Gases». Für den näher interessierten Leser findet sich am Schluss jedes Kapitels eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur. Insgesamt bietet das Buch einen guten Überblick über ein interessantes und vielseitiges Gebiet. Chemiker jeglicher Provenienz werden in dieser Monographie sicher viele wertvolle Anregungen finden.

A. Ludi

### Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie

Von *H. Engelhardt*. X + 213 Seiten. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975. Gebunden DM 56,-.

Das Buch, Band 14 der Reihe «Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis» (Herausgegeben von *F.L. Boschke*) will in erster Linie dem Anfänger einen Überblick über die Praxis der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie geben. Die theoretischen Grundlagen sind bewusst kurz abgefasst, enthalten aber alle für das praktische Arbeiten wesentlichen Gesichtspunkte. In zwölf Kapiteln werden unter anderem Apparaturen, Detektoren, Trägermaterialien und stationäre Phasen, Adsorptions-, Verteilungs-, Ionenaustausch- und Gelchromatographie, Auswahl der Trennsysteme, spezielle Arbeitstechniken und Aufbereitung von Fließmitteln behandelt. Am Ende jedes Kapitels befindet sich eine Übersicht über die wichtigste Primärliteratur. Das Buch ist leicht verständlich und klar abgefasst und enthält eine Menge nützlicher Detailinformationen. Es füllt im deutschen Sprachgebiet eine offensichtliche Lücke aus, und es ist zu hoffen, dass es eine Verbreitung erlangt, die eine dem neuesten Stand der Entwicklung angepasste Neuauflage nötig macht.

H. Arm

### Reaction Mechanisms in Organic Chemistry

By *F. Badesa*. 701 pages. Abacus Press, Tunbridge Wells. Bound £ 18.85.

Das vorliegende Werk ist eine überarbeitete Übersetzung der 1974 erschienenen, dritten Ausgabe von *F. Badesa* «Mecanisme de Reactie in Chimia Organica». Es enthält eine umfassende mechanistische Darstellung der wichtigsten Reaktionstypen der organischen Chemie auf dem Niveau von Studierenden der höheren Semester.

Nach einer knappen Einführung in die Grundlagen von Stereochemie, HMO-Theorie, Kinetik und Reaktivität werden im Hauptteil des Buches die Mechanismen der Substitution, Elimination und Addition sowie der Radikal- und pericyclischen Reaktionen eingehend dargestellt. Der Autor stützt sich auf eine ausserordentlich grosse Zahl von gedrängt dargestellten Beispielen, die zum grösseren Teil aus der Zeit von 1960–70 stammen; neuere Literaturstellen bis 1975 sind ebenfalls berücksichtigt. Bei einem derart breit angelegten Buch kommen die Interessen des Autors in Auswahl und Ausmass der Kapitel zum Ausdruck. In diesem Falle scheint die Radikalchemie etwas zu kurz zu kommen. Neuere Erkenntnisse über Solvatationseffekte, Acidität in der Gasphase oder Diffusionskontrolle, etc. werden nicht berücksichtigt. Im allgemeinen stellt sich der Autor auf einen neutralen Standpunkt und konfrontiert kontroverse Interpretationen, ohne dem Leser seine eigene Auffassung aufzudrängen. Dieses Vorgehen bietet Vorteile und regt den Leser zum Mitdenken an. Gelegentlich wäre jedoch eine kritischere Haltung am Platze (Beispiel isokinische Beziehung).

Im allgemeinen ein recht nützliches Buch, das es gegen die stärker spezialisierten Monographien schwer haben wird.

P. Müller

### Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel

Band 3. Herausgegeben von *R. Wegler*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 136,-.

Der dritte Band dieses umfassenden Werkes besteht aus 9 Beiträgen, die sehr verschiedene Aspekte des chemischen Pflanzenschutzes beschreiben. Die nachfolgende Aufzählung dieser Bei-

träge zeigt, dass die behandelten Sachgebiete meist nur beschränkt mit dem chemischen Pflanzenschutz verbunden sind. Folgende Beiträge sind im Band 3 enthalten: F. Beran (Technische Hochschule, Wien), Chemischer Pflanzenschutz in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft (36 S.); H. H. Cramer (Bayer AG, Leverkusen), Oekonomisch-ökologische Wechselwirkungen (15 S.); G. Haug (Bayer AG, Leverkusen), Pflanzenschutz-Forschung der Industrie (24 S.); N. G. Gratz (WHO, Genf), The importance of chemicals in the control of tropical diseases (86 S.); M. Abdussalam (WHO, Genf), Arthropod-borne diseases of animals in the tropics (25 S.); G. Höller (Bayer AG, Leverkusen), Wollschutzmittel (12 S.); G. Zobelein (Bayer AG, Leverkusen), Importance and spread of resistance to insecticides (4 S.); A. W. A. Brown (Michigan State University, East Lansing), Chemical foundation of the development of resistance against insecticides (21 S.); O. Pauli† (Bayer AG, Leverkusen), Materialschutz und technische Konservierungstoffe (37 S.).

Einige der kompetent verfassten Beiträge berühren grundsätzliche Probleme des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln und sind daher von allgemeinem Interesse. Der vorliegende Band stellt eine wertvolle Ergänzung der früher erschienenen Bände 1 und 2 dar, so dass die 3 Bände eine ausgezeichnete zusammenfassende Darstellung des gesamten chemischen Pflanzschutzes ergeben.

H. Neukom

### Lexikon Biochemie

Herausgegeben von H.-D. Jakubke und H. Jeschkeit. Lizenzausgabe für den Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1976. Copyright Verlag für Kunst und Wissenschaft, Leipzig, DDR. 605 Seiten. Gebunden sFr. 36.-.

Das Lexikon beginnt mit einem Einführungstext (32 Seiten), der einen Abriss über Entwicklung, Grundprinzipien und wesentlichste Erkenntnisse der biochemischen Forschung bringt und die Bedeutung der Biochemie für andere Wissensbereiche und für die Gesellschaft im allgemeinen zu umreißen versucht. Es folgt dann unter mehr als 4000 alphabetisch geordneten Stichworten die lexikalische Abhandlung der wichtigsten biochemischen Begriffe betreffend Struktur und Funktion der einzelnen Zellbestandteile sowie Ablauf und Steuerung der Stoffwechselmechanismen im pflanzlichen und im tierischen Organismus. Strukturformeln, Reaktionsschemata, graphische Darstellungen und Tabellen veranschaulichen den Text. Die einzelnen Abschnitte sind klar geschrieben, sodass zum Verständnis nicht fachspezifische Vorbildung, wohl aber einige Grundkenntnisse in Chemie und Biologie erforderlich sind. Das Lexikon ist also weniger für den Fachbiochemiker geschrieben, wenngleich auch er, besonders als Student, gerne zu dieser Gedächtnishilfe greifen wird, als für Chemiker, Biologen, Physiker und Ingenieure, die häufig mit biochemischen Begriffen und Problemen konfrontiert werden. Der Wert des Lexikons dürfte deshalb vor allem in seiner Funktion als interdisziplinäre Informationsquelle liegen.

Hs. Nitschmann

### Grundlagen der enzymatischen Analyse

Von H.-U. Bergmeyer und K. Gawehn. 266 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim/New York 1977. Broschiert DM 44,-.

Die neuen Erkenntnisse der enzymatischen Analyse und die Einführung neuer Nomenklatur führten Bergmeyer und Gawehn zur Herausgabe dieses Werkes. Als Leitlinie diente ein Abschnitt des bekannten Werkes «Methoden der enzymatischen Analyse» von H. U. Bergmeyer. Trotzdem handelt es sich um ein ganz neues Buch in welchem das Gebiet dem Stand der Technik angepasst ist. Obwohl das Werk aus Beiträgen von 20 verschiedenen Autoren zusammengefasst ist, erscheint es homogen, klar und übersichtlich.

Der erste Teil ist den theoretischen Grundlagen gewidmet. Neben einer klaren Darstellung der Enzymkinetik, sind die Kapitel über die Visualisierung (d. h. die Koppelung mit Redoxfarbstoff-Re-

aktionen) von NAD(P)-abhängigen Reaktionen, und über den Enzym-Immunoassay besonders interessant und aktuell. Im zweiten Teil wird ein im Labor oft vernachlässigtes Thema, der Umgang mit biochemischen Reagentien und Probematerial behandelt. Hier werden wichtige Hinweise auf deren korrekte Lagerung, Handhabung und Vorbereitung gegeben. Der dritte Teil des Werkes befasst sich mit Messtechniken und Geräten. Anhand von klaren Bildern und Diagrammen wird dem Leser ein breites Spektrum von Techniken dargestellt das neben der klassischen Absorptionsphotometrie auch die Konduktometrie, die Potentiometrie, die Mikrocalorimetrie, die automatische Analyse und die Anwendung von Radiobiochemikalien enthält.

Anschliessend wird in einfacher und allgemeinverständlicher Form die statistische Auswertung und Beurteilung von Messergebnissen beschrieben.

Das Buch ist allen, die sich mit der enzymatischen Analyse befassen, sowohl Lehrer und Studierenden der biologischen Wissenschaften, wie auch klinischen Chemikern oder Laboratoriums-Ärzten sehr zu empfehlen.

A. Cògoli

### Organic Reaction Mechanisms

1974. An annual survey covering the literature dated December 1973 through November 1974. By A. R. Butler and M. J. Perkins. 660 pages. John Wiley + Sons Ltd., Chichester 1976. Bound SFr. 102.30.

In dieser seit einer Dekade erscheinenden Reihe, die jährlich um einen Band ergänzt wird, sind die Arbeiten eines Jahres über organische Reaktionsmechanismen zusammengestellt. Bei den seit Beginn praktisch unveränderten Themenkreisen, die sich teils an Stoffklassen (Aldehyde und Ketone, Säuren und Säurederivate), teils an pauschalen Transformationen (z. B. Oxidation, Reduktion, Elimination, nukleophile aliphatische Substitution) und teils an reaktiven Zwischenprodukten (Radikale, Reaktionen, Carbene und Nitrene) orientieren, liegt die Betonung auf der Zusammenfassung der publizierten Resultate und nicht auf einer detaillierten Diskussion. Wer sich über die umfangreichen Arbeiten auf diesem Gebiet informieren will, kommt bei fast 4000 Literaturzitaten voll auf seine Kosten – Kenner werden den «Hartweizen der Ernte '74» sicher rasch entdecken.

R. Keese

### Handbook of Chemical Lasers

By R. W. Gross and J. F. Bott. X + 744 pages. John Wiley + Sons Ltd. New York/Sidney/Tokyo/Mexico. Bound £ 31.-.

20 Autoren aus den führenden Gruppen stellen in diesem «Handbook» die von 1967 bis 1974 erhaltenen Ergebnisse auf dem Titelgebiet in 13 Kapiteln monographisch dar. Die Funktion eines chemischen Lasers (CL) beruht auf einer Populations-Inversion, die direkt oder indirekt durch eine exotherme chemische Reaktion erzeugt wird. Pimentel (der 1964 mit Kasper die CL entdeckt hat) und Kompa stellen im ersten Kapitel «What is a chemical laser?» die bis heute bekannten chemischen Lasermedien und -Pumpmechanismen zusammen. Die folgenden vier Artikel dienen der Darstellung der Hauptingredienzen: Chemische Kinetik weit weg vom chemischen Gleichgewicht, Gasdynamik von Überschallströmungen sowie die Physik der Laseroszillatoren mit Medien hoher Verstärkungsfaktoren. Das letztere Kapitel ist eine gute Einführung in die Laser-Physik schlechthin. Die weiteren Beiträge behandeln die Wasserstoff-Halogen-, CO-, photochemische Iod- und Metallatom-Oxydations-Laser besonders ausführlich. Dazwischen finden sich theoretische Abhandlungen über das Modellieren chemischer Laser und vertiefte kinetische Studien. Es ist eindrücklich zu sehen, wie viel der chemische Laser in den letzten Jahren zum Verständnis chemischer Elementarprozesse beigetragen hat. Ferner ist er eine wichtige monochromatische, höchst leistungsfähige und billige Infrarotquelle mit hohem Wirkungsgrad ( $\leq 50\%$ ) geworden. Die technischen Anwendungen stehen bevor (15 der Autoren sind in der Industrie tätig!). Das Buch gibt einen hervorragenden Einblick in den Stand des Gebietes.

E. Schumacher

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Rückblick auf die INTERKAMA '77

von Dr. Fritz L. Reuther, Mitglied des Präsidiums der INTERKAMA '77

*Der Internationale Kongress mit Ausstellung für Messtechnik und Automatik, die INTERKAMA, hat sich seit Gründung vor zwei Jahrzehnten zum grössten Fachereignis auf dem Gebiet der Mess- und Automatisiertechnik entwickelt. Die jetzt zum siebten Male durchgeführte INTERKAMA in Düsseldorf schloss nach sieben erfolgreichen Ausstellungstagen am vergangenen 12. Oktober ihre Pforten.*

*Träger der Veranstaltung waren die Verbände der Elektrotechnik der Feinmechanik und Optik, des Maschinenbaues und technisch-wissenschaftliche Vereinigungen, wie die Normenarbeitsgemeinschaft für Mess- und Regeltechnik in der chemischen Industrie, der Verein Deutscher Eisenhüttenleute und der Verein Deutscher Ingenieure.*

*Messtechnik und Automation, Gegenstand der Ausstellungstagung, waren nicht an bestimmte Branchen gebunden. Deshalb hatte der Veranstalter, die Arbeitsgemeinschaft Interkama, die Ausstellung nicht nach Branchen, sondern nach Sachgruppen gegliedert.*

*Die grosse internationale Resonanz, auf welche die diesjährige INTERKAMA stiess, beruhte sicher auf der idealen Kombination von Theorie und Praxis. Wissenschaftlicher Kongress, Sonderschau «Angewandte Forschung», Darstellung des gegenwärtigen Standes der Technik im Ausstellungsteil und praxisbezogene Kurse für die Anwender dieser Technik bildeten die vier Säulen einer grossen Brücke. Sie verband Zukunft und Gegenwart. Was vor drei oder sechs Jahren im Kongress noch als Ausblick in die Zukunft diskutiert wurde, war an der vergangenen Ausstellung als technische Lösung des Problems im Ausstellungsteil Gegenstand von Gesprächen zwischen Hersteller und Anwender.*

*Ein grosser Innovationsschub in der Automatisierungstechnik wurde ausgelöst durch Halbleiter-Bauelemente, insbesondere in Form von Mikroprozessoren. Kongress-Themengruppen wie «Automatisierung von Mess- und Prüfsystemen» oder «Einsatz fortgeschrittener Regelungsverfahren» gingen hierauf besonders ein. Der Mikroprozessor wurde zudem bereits auf der Ausstellung als Bestandteil von Geräten und Systemen vorgestellt, so z. B. in Geräten der Betriebs- wie der Labormesstechnik. Innovationszeiten wurden kürzer.*

*Systemtechnik, Schwerpunkt früherer Veranstaltungen, hatte sich zum Angebot vollständiger Problemlösungen entwickelt. Dezentralisierte Messtechnik, Optoelektronik, Labor- und Prozess-Analyseeinrichtungen unter Verwendung verschiedenartigster physikalischer Effekte, das waren einige der Stichworte, mit denen sich der gegenwärtige Trend kennzeichnen lässt.*

*Automatisierungstechnik beeinflusst aber nicht nur die industrielle Entwicklung, sondern unsere Umwelt insgesamt. Schneller Fortschritt erfordert Vordenken und Vorsorge vielfältiger Art. Die Sonderschau «Angewandte Forschung» präsentierte den Stand auch solcher Überlegungen in der jeweiligen Disziplin und gab Anlass zu vielfältigem Gedanken- und Erfahrungsaustausch.*

*Nicht Gegenstand der INTERKAMA, wohl aber Thema vieler Diskussionen war die Automation mit ihrem Rationalisierungseffekt. Automation ermöglicht rationelle Fertigung bei hoher Qualität. Diese wiederum begründen die internationale Leistungsfähigkeit der Industrieländer.*

*Technischer Fortschritt hat schon immer Wirtschaftsstrukturen verändert. Auch die «Maschinenstürmer unserer Zeit» müssen erkennen, dass Beschäftigungsprobleme durch Verzicht auf Rationalisierung nur kurzfristig aufgeschoben aber nicht gelöst werden. Umgestaltung der Produktionsstruktur auf ausbildungs- und kapitalintensive Technologien zur Herstellung hochwertiger Güter, internationale Arbeitsteilung, Produkt- und Verfahrens-Innovation, das sind einige Markierungen für den besseren Weg. Das gilt für die Bundesrepublik Deutschland mit ihrem Nachholbedarf an Rationalisierungsinvestitionen ebenso wie für andere Hoch-Lohn-Länder mit qualifizierten Arbeitskräften und weitentwickelter Technologie.*

*Völlig falsch ist, davon zu sprechen, Arbeitsplätze würden wegrationalisiert. Die derzeitige Lage auf dem Arbeitsmarkt vieler Industrieländer – darunter auch der Schweiz – ist überwiegend konjunkturell und im wesentlichen strukturell bedingt.*

*Wir müssen mit dem technischen Fortschritt leben, weil wir vom technischen Fortschritt leben. Die INTERKAMA '77 liess erkennen, welche grossen Beitrag Kongress und Ausstellung leisten können auf solch einem Wege: dem Wandel zu einer den Industrieländern unserer Zeit entsprechenden Arbeitswelt und in der Zusammenarbeit mit den Entwicklungsländern.*

## Gasanalyse-Geräte mit hoher Ansprechempfindlichkeit

Gasanalyse-Geräte für den industriellen Einsatz stellte die deutsche Niederlassung von Leeds & Northrup (L & N), Düsseldorf, auf der Interkama '77 der internationalen Fachwelt vor.

Neben Abgas-Analysatoren, thermischen Leitfähigkeitsanalysatoren und thermo-paramagnetischen Sauerstoff-Analysatoren stellt L & N auch spezielle Infrarot-Gasanalysatoren vor. Hohe Ansprechempfindlichkeit und Genauigkeit verbunden mit kompakter Bauweise und einfacher Wartung haben diesen Gasanalyse-Geräten auf dem Weltmarkt bereits einen festen Platz gesichert.

Unter oft härtesten Einsatzbedingungen in zahlreichen Industriebereichen, wie zum Beispiel bei der Nahrungsmittelherstellung, in der pharmazeutischen und chemischen Industrie, in Raffinerien, Erzaufbereitungsanlagen, Stahl- und Glaserzeugung usw., bewähren sich die L & N-Gasanalysatoren tagtäglich.

Unser Bild zeigt die Analysatorzelle eines thermo-paramagnetischen Sauerstoff-Analysators von L & N. Der Schutzdeckel des wettergeschützten Gehäuses wurde entfernt. Durch robuste Konstruktion und ungewöhnlich schnelle Ansprechzeit (Anfangsansprechzeit geringer als 1 Sekunde; 90 Prozent des Endwertes werden in weniger als 10 Sekunden erreicht) ist dieser Analysator besonders geeignet, den Wirkungsgrad von Brennern in Dampferzeugungsanlagen, Öfen und catalytischen Crackern sowie anderen Verbrennungsprozessen zu bestimmen. **Leserdienst 21**

## Taupunktmessgerät DP 7

### Allgemeines

Das digital anzeigende Modell DP 7 ist ein robustes, für industriellen Einsatz gebautes Taupunktmessgerät. Der rhodiumbeschichtete Spiegel sowie die korrosionsfeste Ausführung des Gasmesskreises erlauben die Messung selbst aggressiver Gase. Das Gerät ist geeignet für die direkte Messung in Räumen, Kanälen und Leitungen, unter Druck oder mit der eingebauten Gasförderpumpe. Ein Sollwert-Regler mit digitaler Vorwahl dient zur anspruchsvollen Prozessregelung. Dank seinen vielseitigen Möglichkeiten findet das Modell DP 7 ebenfalls Verwendung als Labor- und Eichgerät. Der grosse Messbereichsumfang von  $-80 \dots +100^\circ\text{C}$  macht es zum idealen Kontrollinstrument für Klimaprüfschränke und -Anlagen. Die zusätzliche Messung der Trockentemperatur erlaubt zudem die Berechnung aller anderen Feuchtegrößen wie z.B. % rF, g H<sub>2</sub>O/kg etc.

Das Messprinzip des Taupunktspiegels garantiert eine genaue und direkte Anzeige in Grad Celsius. Das ganze System unterliegt keiner Alterung und benötigt deshalb auch keine Nacheichungen. Eine mögliche

Spiegelverschmutzung wird automatisch, periodisch kontrolliert und gegebenenfalls durch Blinken des Indikators angezeigt.

### Ausführungen

Messgerät und Messkopf in einem Gehäuse. Kompakte Ausführung, leicht tragbar. Für eventuellen späteren Einbau in Schalttafel vorbereitet. Folgende Standardausführungen sind erhältlich:

- Modell DP 7-C. Grundaufbau mit einstufiger Peltierkühlung, ohne BCD-Ausgang, Messkopf nicht druckdicht, nicht beheizt.
- Modell DP 7-B/C. Wie Modell DP 7-C, jedoch mit druckdichtem Messkopf.
- Modell DP 7/II-B/C. Ausführung mit zweistufiger Peltierkühlung, mit BCD-Ausgang, Messkopf druckdicht bis 10 bar.
- Modell DP 7/III-B/C. Ausführung mit dreistufiger Peltierkühlung, sonst wie Modell DP 7/II-B/C.

### Optionen (mögliche Zusatzausrüstungen)

- BCD-Ausgang (nur für Modelle DP 7-C und -B/C, sonst Standard)
- Pt 100 Temperaturfühler mit  $1/5$  Toleranz
- interne Gasleitungen und Anschlüsse in PTFE oder Stahl 18/8
- Messkopfheizung bis  $+100^\circ\text{C}$

MBW Elektronik AG, Seminarstrasse 55, CH-5430 Wettingen, Telefon (056) 26 79 47, Telex 58996 mbw ch **Leserdienst 22**

## Dräger-Oxycom 25 D

Für Sauerstoffmessungen am Arbeitsplatz und in der Verfahrenstechnik gibt es das neue handliche «Oxycom 25 D» von Dräger (Gewicht 650 g). Es misst kontinuierlich die O<sub>2</sub>-Konzentration zwischen 0 und 25 Vol.-% und warnt akustisch, wenn die O<sub>2</sub>-Konzentration einen Wert von 17 Vol.-% unterschreitet. Den Messwert kann man jederzeit an einem Anzeigeelement ablesen. Das Messprinzip: In einer elektrochemischen Zelle (Sensor) mit Bleianode und 2 Goldkathoden erzeugt der Sauerstoff einen geringen elektrischen Strom: seine Stärke und die Sauerstoffkonzentration sind proportional. Ein automatisches Selbstüberwachungssystem bietet zusätzliche Sicherheit.

Das «Oxycom 25 D» ist geprüft und zugelassen zum Einsatz in Ex-gefährdeten Betriebsstätten. **Leserdienst 23**

## Dräger-Comowarn

Wo bislang handliche CO-Mess- und Warngeräte fehlen, kann Dräger diese Sicherheitslücke schliessen. Besonders in der Hüttenindustrie, in Kokereibetrieben, Gaswerken, Kraftfahrzeugprüfständen und in Labors erfüllt «Comowarn» zuverlässig seine Wächterfunktion. Und das stundenlang.

Dieses tragbare CO-Mess- und Warngerät warnt optisch und akustisch, wenn die ein-

stellbare Warnschwelle (werksseitige Einstellung auf 50 ppm) überschritten wird. Die jeweilige CO-Konzentration im Messbereich von 0 bis 200 ppm kann am Anzeigeelement jederzeit abgelesen werden. Das Messprinzip: In einer elektrochemischen Messzelle wird CO zu CO<sub>2</sub> umgesetzt. Dabei entsteht ein geringer elektrischer Strom, dessen Stärke von der CO-Konzentration abhängig ist. Das «Comowarn» (Gewicht ca. 2,3 kg) arbeitet netzunabhängig. Eine Akkudladung reicht für 8 bis 10 Stunden Dauerbetrieb.

Da ein weiterer Einsatzbereich in der chemischen Industrie liegt, ist die Forderung nach einer Ex-Zulassung selbstverständlich; die Konstruktion wurde deshalb auf die Erfordernisse einer späteren Ex-Zulassung abgestimmt. **Leserdienst 24**

## Mobile Messstation für die pH- und Redoxmessung

Mit der Präzision eines Labor-pH-Meters arbeitet ein neues pH-Meter, das die Schott-Geräte GmbH, Hofheim, für den mobilen Einsatz speziell für Umweltschutzbeauftragte, Umweltingenieure, Klärwärter und z.B. zur Schwimmbadüberwachung entwickelt hat. Elektronik und Zeigerinstrument sind in einem spritzwassergeschützten und handlichen Koffer (330 x 220 x 160 mm) untergebracht. Die 120-mm-Spiegelskala des spannbandgelagerten Instruments ergibt eine hohe Ablesegenauigkeit. Sämtliche Bedienungselemente sind griffgünstig angeordnet. Das Gerät hat zwei umschaltbare Messbereiche (pH = 0...14, pH = 4...10). Zur Redoxmessung steht der entsprechende mV-Bereich zur Verfügung. Eine eingebaute Temperaturkompensation sorgt für grösste Messgenauigkeit. Die Stromversorgung erfolgt mittels drei Monozellen 1,5 V, die eine Betriebsdauer von ca. 100 Stunden erlauben. Der Anschluss eines Schreibers zur Dokumentation der Messergebnisse ist möglich.

Zur weiteren Ausstattung des Koffers gehören Schraubsteckkopfelektrode mit Anschlusskabel, Elektrodenhalter, Stativ, Messbecher, Dreipunkttragegurt sowie sechs Doppelspiessampullen (25 ml Inhalt) mit heiss sterilisierter Pufferlösung. **Leserdienst 25**

## Das komplette Labor-TOC-System

Der Gehalt an gelöstem Kohlenstoff im Wasser ist heute ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Wasserqualität sowie des Abwassers. Ein ideales Gerät für das Forschungs- und Routinelabor zur quantitativen Bestimmung von TC, TOC, TIC, DOC und POC bietet die Grove Analysetechnik an.

Der Nachweis sehr hoher C-Konzentrationen und von Kohlenstoff-Spuren ist mit

diesem universellen Analysator problemlos möglich. Dazu stehen mit nur einem Gerät 2 analytische Verfahren zur Verfügung: 1. die in wahlweise zwei Temperaturstufen ablaufende Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom durch direktes Einspritzen in eine Glühwendel oder 2. durch nasschemischen Aufschluss der Probe, wodurch auch partikulärer Kohlenstoff erfasst werden kann. Diese analytische Methode gestattet auch die CSB-Bestimmung über die IR-CO<sub>2</sub>-Detektion.

Der IR-Analysator ist die Zentraleinheit des Gerätes, die mit der Ampullen- und der Einspritzeinheit beliebig zu kombinieren ist. Der IR-Analysator bietet bei einem Messbereich von 0–500 ppm eine Genauigkeit von  $\pm 1\%$  Vollausschlag. Die Anzeige der Messwerte erfolgt analog und 5stellig digital. Ausgänge für Schreiber und/oder Drucker sind vorhanden.

Die Ampulleneinheit dient dem nasschemischen Aufschluss von Proben. Eine Probe wird mit Reagenzien in einer Ampulle eingeschmolzen und nach Autoklavierung im IR-Analysator gemessen. Diese Geräteeinheit beinhaltet einen Mikro-Ringbrenner zum Abschmelzen.

Die Einspritzeinheit (DIM) dient der direkten Probenaufnahme. Mit einer Präzisions-spritze wird die Probe durch ein Septum ins Zentrum einer Glühwendel injiziert und der enthaltene Kohlenstoff im O<sub>2</sub>-Strom zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Dabei kann wahlweise in 2 Temperaturschritten oder bei einer Fixtemperatur gearbeitet werden.

Informationen und Preise erhalten Sie mit  
Leserdienst 26

### Schreiber-Familie für jeden Anwendungsbereich

Mit den fünf neuen Varianten der Typenfamilie ZSK 2 stellt Rohde & Schwarz für jeden Anwendungsbereich den richtigen Schreiber zur XY- und YT-Aufzeichnung in interessanten preislichen Abstufungen zur Verfügung. Die einzelnen Geräte (02 Universalausführung, 04 Standardausführung, 06 Laborausführung mit Zeitbasis, 08 Laborausführung, 10 Systemausführung) unterscheiden sich hauptsächlich in den Eigenschaften des jeweiligen Eingangsteils. Alle Varianten arbeiten nach dem Prinzip des selbstabgleichenden Kompensators, wodurch eine hervorragende Linearität und Genauigkeit garantiert wird. Die Schreibgeschwindigkeit liegt für alle Schreiber bei mehr als 110 cm/s in beiden Achsrichtungen; der Ablenkfaktor reicht von 10  $\mu$ V/cm bis 11 V/cm. Die elektrostatische Papierhalterung und die elektronische Schreibbereichsbegrenzung sind für die Formate DIN A3 und DIN A4 ausgelegt. Allen Geräten gemeinsam ist ausserdem die Möglichkeit der Fernsteuerung der Schreibstiftabhebung, Nullpunktverschiebung und des Vor- und Rücklaufs der Zeitbasis sowie des Einbaus in 19"-Gestelle über Adapterschienen.

Die Eingangverstärker der Varianten 02, 06 und 08 sind in neuartiger Schaltungstechnik von Schutzterde und Grundgeräteschaltung galvanisch getrennt, so dass potentialbezogene Messquellen in X- und Y-Richtung mit unterschiedlichem Massebezug problemlos anschliessbar sind. Das Aufzeichnen zeitabhängiger Grössen gestatten die Varianten 02 und 06 mit eingebautem Zeitbasisgenerator. Zusätzlich ist die Variante 06 mit einer Offsetspannungsquelle ausgestattet, die eine Spannungskompensation im Messeingang ermöglicht.

Leserdienst 32

### Erstes Tischcomputersystem der neuen Generation von Hewlett-Packard

Das neue Modell HP 9845 A der Serie 9800 verfügt über den leistungsfähigsten Prozessor und bietet für Tischcomputer bisher unbekannte Speicherkapazitäten. Ferner verfügt es über einen 12 inch grossen Bildschirm, eine INTERPRETATIVE BASIC-Programmiersprache entsprechend der neuen ANSI-Norm, Applikationssoftware und ein wahlweise erhältliches Graphik-Paket, das es ermöglicht, Kurven auf dem Bildschirm darzustellen und über einen schnellen Drucker ausgeben zu lassen.

HP ist der Ansicht, dass das Modell HP 9845 A einen wesentlichen Fortschritt bei der Integration von Computersystemen bedeutet. Es schliesst die Lücke zwischen konsolorientierten Minicomputern und Tischrechnersystemen durch die Kombination der Leistungsfähigkeit und Flexibilität grösserer Computer mit der einfachen Bedienbarkeit und geringen Grösse programmierbarer Tischcomputer.

Der HP 9845 A wurde entwickelt, um die Probleme der Anwender im technischen Bereich zu lösen; Probleme, die oft schneller und bequemer mit diesem Modell als mit grösseren Computern gelöst werden können.

#### Integration

Integration ist eine wichtige Grundlage zur schnellen Lösung von Anwenderproblemen. Ein leistungsfähiger Prozessor, Massenspeicher, ein Schreibmaschinentastefeld, eine Standard-Programmiersprache, schnelle Daten- oder Programmeingabe über Band und ein grosser Bildschirm, der sowohl alphanumerische wie graphische Informationen darstellen kann, sind erforderlich, um Computerlösungen zu bieten. Diese Einzelelemente wurden zu einem leistungsfähigen System integriert, um jedes Element bestmöglichst zu nutzen.

#### Anwender-Software

Die Anwender des Systems können auf eine stetig wachsende Software-Bibliothek sowohl von HP wie auch anderen Quellen zurückgreifen. Von Hewlett-Packard werden Programme für wissenschaftliche Berechnungen, zur Datenanalyse, zur Mess-

werfassung und -Steuerung, für die Verwaltung und Programme für die einfache graphische Darstellung auf dem Bildschirm erhältlich sein. In Entwicklung befinden sich Programme für die Materialwirtschaft, Medizin und Konstruktion. Die Programmiersprache des HP 9845 A baut auf ANSI BASIC auf, entsprechend dem American National Standard für Minimal Basic, dieser Norm entsprechende, existierende Software kann direkt mit dem neuen Computersystem verwendet werden.

#### Erweitertes Basic

Neben der Eigenschaft, dem neuen ANSI BASIC Standard zu entsprechen, ermöglicht die Programmiersprache Erweitertes Basic den Anwendern auch Unterprogrammtechnik, Variablennamen bestehend aus mehreren Zeichen, alphanumerische Zeilenbezeichnungen (Labels), leistungsfähige Feldoperationen und wählbare Ausgabeformatierungen. Neben dem Standard-Tastefeld des Computers sind noch Tasten vorhanden zur Programmsteuerung, zum Editieren und zur Bedienung des Bildschirms; 32 anwenderdefinierbare Funktionen vereinfachen die Verwendung der erweiterten Programmiersprache.

#### Bildschirm

Der Bildschirm ermöglicht graphische Darstellungen hoher Qualität und bietet bei alphanumerischen Anwendungen überlegene Editiermöglichkeiten. Hierbei können 24 Zeilen mit je 80 Zeichen geschrieben werden. In dieser Betriebsart wird der Schirm aufgeteilt, um dem Anwender die Arbeit zu erleichtern, die obersten 20 Zeilen stehen der Ausgabe in Form von Anwenderdaten, Programmlisten und zum Editieren zur Verfügung; die unteren 4 Zeilen für Diagnostiksignale und Systemmitteilungen. Die Punktmatrix (560  $\times$  455 Punkte) erlaubt eine graphische Darstellung hoher Auflösung ohne erkennbares Flackern. Andere bemerkenswerte Möglichkeiten sind: einstellbare Helligkeit, Funktionen, um markante Stellen hervorzuheben wie z.B. umgekehrtes Video, Blinken und Unterstreichen, Darstellung aller Zeichen des Tastenfeldes und wahlweise ein deutscher Zeichensatz.

#### Eingebauter Drucker

Wahlweise ist ein eingebauter Thermodrucker lieferbar, der 80 Zeichen/Zeile mit einer Geschwindigkeit von 480 Zeilen/Minute schreiben und auch die graphischen Darstellungen vom Bildschirm in wenigen Sekunden wiedergeben kann. Selbst perforiertes Papier lässt sich hierbei verwenden.

#### Massenspeicher

Der HP 9845 A ermöglicht Daten- und Programmspeicherung über Befehle, die unabhängig vom gewünschten jeweiligen Speicher sind. Abgesehen von der Notwendigkeit, jede Speichereinrichtung gesondert zu adressieren, sind keine Programmmodifikationen erforderlich, um auf irgendeinen der vorhandenen Speicher zuzugreifen. Diese

umfassen eine eingebaute 210 KByte Bandkassette, eine externe Floppy mit 460 KByte und wahlweise externe Plattenspeicher mit Kapazitäten von 15 bis 50 MByte. Eine zweite Bandkassette mit 210 KByte kann eingebaut werden, um die Speichermöglichkeiten noch zu erweitern und um Bänder schnell zu duplizieren.

#### Read/Write-Speicher

Das Grundmodell des HP 9845A verfügt über einen 16 KByte Read/Write-Speicher, wobei 13.498 Bytes für den Anwender nutzbar sind. Der Read/Write-Speicher kann auf 64 KByte erweitert werden, hievon sind 62.650 Bytes für den Anwender verfügbar.

#### Graphikdarstellung

Hewlett-Packard entwickelte eine leistungsfähige Befehlsstruktur, die sowohl für die vorhandenen wie auch die zukünftigen Einrichtungen zur graphischen Darstellung geeignet ist. Die Befehle gleichen denjenigen, die für Speichereinrichtungen verwendet werden und ermöglichen den direkten Zugriff zu Bildschirm, Drucker oder externem Plotter – lediglich durch Angabe der Adresse der Graphikeinrichtungen, andere Programmmodifikationen sind nicht erforderlich.

#### Interface- und Steuerungsmöglichkeiten

Mehrere Anschlussmöglichkeiten für Interfaces und die Fähigkeit vier verschiedene Interface-Arten zu akzeptieren – Bit-seriell, BCD, Bit-parallel und HP-IB (in Übereinstimmung mit der IEEE-Spezifikation 488-1975) – machen den HP 9845A zum leistungsfähigsten Tischcomputer und Steuergerät. Der Anwender kann also sein Messsystem wesentlich vergrößern, ohne gleichzeitig einen teureren, noch leistungsfähigeren Rechner einsetzen zu müssen. Das System verfügt über 4 Eingangs-/Ausgangsanschlüsse bzw. Möglichkeiten, verschiedene Interface-Karten zu stecken, über die der Anwender mehrere 15 oder 50 MByte-Plattenspeicher anschließen kann und Daten von bis zu 20 Messgeräten aufzeichnen bzw. diese steuern kann.

#### Abmessungen

Der HP 9845A ist 48,3 cm hoch, 66,7 cm tief, 45,7 cm breit und wiegt 34,1 kg. Er ist also auch für Anwendungen geeignet, die häufigen Wechsel des Einsatzplatzes erfordern, z. B. in Grossfirmen.

Die Grundausrüstung des Systems besteht aus eingebautem Tastenfeld, 16 KByte Read/Write-Speicher, Bildschirm und einem Kassettenlaufwerk.

Dieses System wird im Werk Böblingen gefertigt.

Weitere Informationen: **Leserdienst 33**

### Vortex-Durchflussmesser

Der Vortex-Durchflussmesser von Foxboro hat viele Vorzüge idealer Durchflussmesser in sich vereinigt. Die Messung erfolgt nach einem Prinzip der Strömungsdynamik unter Einsatz eines neu entwickelten Wirbel-

körpers in Verbindung mit einer eigens hierfür konstruierten Detektorkapsel. Durch vereinfachte Elektronik ist die Messung sicherer und weitaus präziser geworden, wobei die Investitionskosten verglichen mit denen traditioneller Durchflusstransmitter wettbewerbsfähig sind.

Der Durchflussmesser wird unter der Bezeichnung «Serie E 83» geführt. Er misst Durchflüsse von 0,8 bis 45 Liter pro Sekunde bei Prozesstemperaturen bis 200°C. Das Gerät zeichnet sich durch breiten Durchflussbereich aus, da sich das Ausgangssignal linear proportional zum Durchflussvolumen verhält. Da das Ausgangssignal als geformtes und verstärktes Impulssignal abgegeben wird, ist das Gerät mit seiner hohen Genauigkeit (besser als 0,3% wurde erreicht) zum Einsatz in Verbindung mit Summierern und digitalen Misch-Systemen bestens geeignet. Wahlweise kann der Durchflussmesser auch in einer Ausführung mit 4–20 mA Ausgangssignal geliefert werden.

Die Einbaukosten sind niedrig, da das Gerät zwischen DIN- oder ANSI-Flansche installiert wird. Korrosion an medienberührten Teilen ist durch die Verwendung von rostfreiem Edelstahl minimal. Beschädigung durch feste Teilchen ist ausgeschlossen, da das Gerät ohne bewegliche Messaufnehmer arbeitet. Durch einen am Durchflussmesser integrierten Anzeiger kann das Durchflusssignal auch örtlich abgelesen werden. **Leserdienst 34**

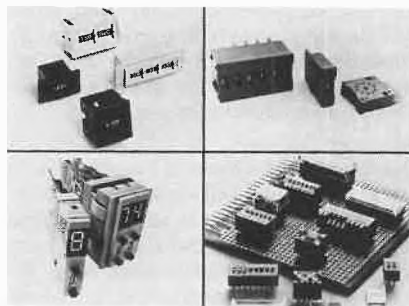
### Vorwahlschalter Multiswitch Baureihe E und V

Contraves – ein führendes Unternehmen in den Bereichen Elektronik und Präzisionsmechanik – war an der Interkama mit ihrem breiten Programm digitaler Bauelemente vertreten.

Das Programm der bekannten Vorwahlschalter Multiswitch ist durch die zwei neuen Baureihen E und V erweitert worden.

#### Multiswitch Baureihe E

Dieser Schalter entstand aus der Baureihe L, ist jedoch 16 mm breit und bietet daher auf der Wahlscheibe Platz für max. 4 Zeichen. Die Wahlscheibe ist in 5 Farben lieferbar. Codierung und Montage sind gleich wie beim L-Schalter.



#### Multiswitch Baureihe V

Der V-Schalter weist die gleichen Abmessungen auf wie der L-Schalter, bietet jedoch dank dem Druckknopf-System eine vereinfachte Blockmontage. Für besondere Bedürfnisse können aber auch diese Schalter zusätzlich mit Gewindestangen gesichert werden. Der Einbau in die Frontplatte geschieht bei diesem Typ von vorne.

Seit mehreren Jahren sind zusätzlich zu den Vorwahlschaltern Multiswitch die 7-Segment-Anzeigeeinheiten Codicount zur selbständigen Verwendung oder zum Anbau an die Vorwahlschalter im Vertriebsprogramm.

Die Einheiten der Serie 2000 und 4000 werden mit direktem Eingang, mit eingebautem Decoder-Treiber, mit Speicher und mit Vor- oder Vor-Rückwärtszähler angeboten. In der Regel sind diese Elemente TTL-kompatibel.

#### Multicount

Das neue, modulare Bauelement «Multicount» ist Vorwahlschalter und Anzeigeelement in einem und in den verschiedensten Ausführungen lieferbar. Die Vorteile der Multicount-Elemente sind eindeutig:

- kompakte raumsparende Bauweise/moderner ästhetischer Design/einbaufreundliche Konstruktion/optimale Anordnung von Schalter und Anzeige eliminiert Bedienungs- und Ablesefehler/Modulbauweise

Multicount kann mit integrierten Schaltungen der TTL- oder CMOS-Familie bestückt werden. Für zusätzliche Logik, wie z. B. Impulsformer usw. sowie für den Einbau von Drucktasten, steht ein Blindgehäuse zur Verfügung.

#### Dip-Switch

Mit dem «Dip-Switch» hat Contraves einen weiteren Baustein in das vielseitige Verkaufsprogramm aufgenommen.

Diese Miniaturschalter sind mit 2, 4, 5, 6, 7, 8 oder 10 Arbeitskontakten oder 2, 3, 4 oder 5fachen Wechselkontakten lieferbar. Für sehr gedrängte Platzverhältnisse bietet das Programm auch «low-profile»-Typen mit einer Gesamthöhe von 6,5 mm an. Die elektrischen Eigenschaften dieser Schalterfamilie erlauben den Einsatz bei allen heute gebräuchlichen Logiken.

Die Anschluss-Stifte sind im 1/10"-Rastermass angeordnet und so im Gehäuse vergossen, dass beim Lötvorgang keine schädlichen Fluxdämpfe in das Schalterinnere gelangen können. **Leserdienst 35**

### Die neuentwickelten Kühlzentrifugen ZK-4 und ZK-6 von Vetter KG

Bei der Neuentwicklung der Hochgeschwindigkeits-Kühlzentrifuge ZK-4 und der Universal-Kühlzentrifuge ZK-6 konnte der heutige Stand der Technik lediglich als Ausgangsbasis dienen.

An erster Stelle stand die Anwendungstechnik speziell im Hinblick auf die Vereinfachung der anfallenden Arbeiten.

Die Hochgeschwindigkeits-Kühlzentrifuge ZK-4 hat ein Fassungsvermögen von 3 l, eine Höchstdrehzahl von 24000 U/min bei einer RZB von  $70.964 \times g$ . In nur 66 s wird mit einem  $8 \times 50$  ml Rotor die Höchstdrehzahl erreicht.

Das grosse Rotorenangebot umfasst neben den Vetter-Rotoren auch das Sorvallrotorenprogramm.

Der automatische Weichanlauf, die Vorkühleinrichtung, die berührungslose Erkennung und Abschaltung bei Unwucht, Überdrehzahl und Übertemperatur, die 2-Jahres-Garantie für das Grundgerät und 7 Jahre Rotorengarantie geben dieser Vetter Hochgeschwindigkeits-Kühlzentrifuge eine eigene Marktstellung.



Die Universalkühlzentrifuge ZK-6 hat ein Fassungsvermögen von 6 l, eine RZB von  $6.459 \times g$  und beschleunigt in 12 s auf

4.600 U/min. Die Sicherheitsausrüstung entspricht derjenigen der ZK-4.

Für kleinere Volumen von 60 ml bis 1000 ml erfüllt die Vetter Tischzentrifuge Serie 10-50 alle Anforderungen.

**Leserdienst 36**

### Gaschromatographie-Systeme und Datenverarbeitungsgeräte und Zubehör der Sigma-Serie von Perkin-Elmer

Die *Sigma*-Serie ist das Ergebnis eines internationalen Entwicklungsprogramms aller Herstellerwerke von Perkin-Elmer. Die *Sigma*-Serie vereint den neuesten Stand der chromatographischen Technologie mit den Vorteilen der Mikroprozessor-Technik. Eine wichtige Eigenschaft zeichnet die *Sigma*-Serie aus: alle Geräte besitzen die gleiche, hohe chromatographische Leistungsfähigkeit. Dies wird erreicht durch gemeinsame Verwendung aller chromatographisch wichtigen Baugruppen und Zubehör vom *Sigma* 1 zum *Sigma* 4.

So ist es erstmals möglich, vom einfachsten bis zum anspruchsvollsten Messplatz die richtige Kombination von Arbeitsmöglichkeiten für jeden Anwendungszweck und jede Analyse zum Minimalpreis und ohne technische Einschränkung zu erhalten.

Die Anwendung der Mikroprozessoren entspricht dem neuesten Stand der Tech-

nik. Das alpha-numerische Tastenfeld dient zur Eingabe aller Betriebsparameter, wie Temperaturen, Zeiten, Strömungen. Der Mikroprozessor überprüft die eingegebenen Werte und akzeptiert keine «unmöglichen» Werte. Soll-Werte und Ist-Werte werden verglichen und angezeigt und durch Aufleuchten von Leuchtfeldern wird der Dialog des Benutzers mit den Geräten wesentlich erleichtert. Parameter können auch auf Lochkarten gespeichert und eingegeben werden. Alle Detektoren und Injektoren stehen zur Verfügung.

Die Datenerfassung und -verarbeitung am System *Sigma* 10 erfolgt simultan von 4 GC Geräten oder Kanälen. Magnetband-Kassetten erweitern den Speicher-Bereich und ermöglichen die Verwendung eigener in BASIC geschriebenen Programme. Die Daten-Ausgabe erfolgt über integrierte Printer/Plotter.

Das Datensystem kann simultan auch die Geräte *Sigma* 1 und 2 steuern.

Die *Sigma*-Serie wird im Januar 1978 in Basel, Bern, Lausanne und Zürich allen Interessenten anlässlich von Seminaren präsentiert.

Individuelle Vorführungen finden bereits jetzt in unseren Labors statt.

Bitte informieren Sie sich über weitere Einzelheiten bei Ihrem nächstgelegenen Perkin-Elmer Büro in Küsnacht ZH, Basel und Lausanne, oder mit **Leserdienst 45**

## Verfahrenstechnik

### Luwa erwirbt Lizenz des Hubstrahlapparats

Der von Prof. Dr. Ing. Heinz Brauer, Berlin, entwickelte Hubstrahlapparat gehört zur Gruppe der dynamischen Misch- und Stoffaustauschapparate.

Durch axial bewegte Elemente wird eine intermittierende Richtungsänderung von Fluidstrahlen herbeigeführt und so der Stoffaustausch bewirkt.

Prof. Brauer gewährt Luwa das ausschliessliche und territorial uneingeschränkte Recht, den Apparat herzustellen und zu vertreiben.

Das Gerät besitzt eine ausserordentlich grosse Einsatzbreite. So lässt es sich verwenden als Reaktor für chemische Prozesse, Begaser für Flüssigkeiten, Emulgiergerät, Dispergierapparat, Mischer, u. a. m. Für dickflüssige Produkte eignet sich eine Sonderkonstruktion. **Leserdienst 46**

### Wärmetauscher aus «Duran» mit 80 Quadratmetern Austauschfläche

Rohrbündelwärmetauscher aus «Duran» sind für viele hochkorrosive Prozesse in der Chemie unentbehrlich und gehören zu den wichtigsten Bestandteilen vieler Chemieanlagen.

Jetzt wurde das Programm der Glasrohrbündelwärmetauscher von Schott, Mainz, durch zwei weitere Typen mit Nennweiten von 450 mm und 600 mm nach oben ergänzt. Sie besitzen Austauschflächen bis zu 80 m<sup>2</sup> bei Rohrlängen von maximal 4000 mm und übertreffen damit die bisher lieferbaren Ausführungen um fast das Dreifache. Die neuen Wärmetauscher sind eine Weiterentwicklung der bestehenden Konstruktionen. Biegesteife Stirnplatten gewährleisten auch bei den grossen Manteldurchmessern die bekannt hohe Betriebssicherheit. Die Rohrböden aus mit Fluor-Kunststoff überzogenem Stahl gestatten auf der Service-seite Drücke bis zu 3 bar. Die Kopfhäuben werden wahlweise aus korrosionsfestem Stahl oder Borosilicatglas «Duran» gefertigt.

Durch Übernahme bewährter Konstruktionsmerkmale, wie die Einzelabdichtung der Rohre und damit einfachste Austauschbarkeit zu Reinigungs- und Reparaturzwecken, gelang es den Ingenieuren von Schott, die Vorzüge der Wärmetauscherbaureihe NW 150-300 beizubehalten und in idealer Weise mit einer erheblichen Leistungssteigerung zu kombinieren.

Auch die grossen Typen sind daher universell korrosionsbeständig, weisen einen ausserordentlich guten Wärmeübergang auf und haben sehr geringe Druckverluste.

**Leserdienst 47**

### Anschwemmfilteranlagen für galvanische Elektrolyte

Die von der Faudi Feinbau GmbH, 637 Oberursel, entwickelten preisgünstigen Anschwemmfilteranlagen können je nach Korrosionsbeanspruchung aus verschiedenen Werkstoffen gebaut werden:



Korrosionsgeschützte Anschwemmfilteranlage, gummiert, mit gummierten Stahlrohren und Kunststoffanschwemmbehälter auf Profilrahmen aufgebaut

Werkstofftabelle für korrosionsgeschützte Faudi-Anschwemmfilteranlagen

Elektrolyt	Filtergehäuse	Filterelemente	Anschwemmbecken	Schaltarmaturen	Rohrleitungen	Pumpe
alkalisch-cyanidisch	Stahl			GG	Stahl	Grauguss
sauer, nicht hoch chloriert		Kunststoffkerzen mit monofilem Gewebe aus PP bespannt	Polypropylen		Stahl, innen gummiert, oder Kunststoff	Edelstahl
sauer, hoch chloriert	Stahl, innen gummiert			GG gummiert	Kunststoff oder Stahl, innen gummiert	Kunststoff

Abweichungen von dieser Kombination sind möglich. Die Filterkerzen aus Kunststoff sind mit einem Kunststoffgewebe überzogen und in einer Zwischenplatte befestigt, die zwischen Gehäuse und Deckel eingespannt ist. Alle Dichtungen bestehen

aus säure- und laugebeständigem Gummi. Das Anschwemmbecken aus Kunststoff nimmt das Filterhilfsmittel-Flüssigkeitsgemisch für die Grundanschwemmung auf. Die Anlagenbaureihe ist für Volumenströme von 2,5 bis 44 m<sup>3</sup>/h (falls erforder-

lich auch darüber) lieferbar. Die im Bild gezeigte Anlage leistet maximal 13,5 m<sup>3</sup>/h. Die im Verhältnis zum Volumenstrom grosse Filterfläche sichert eine hohe Klärschärfe und verlängert die Filterstandzeit. **Leserdienst 48**

## Von der Rechenmaschine zur elektronischen Präzisionswaage

### Firmenporträt der Precisa AG, Zürich

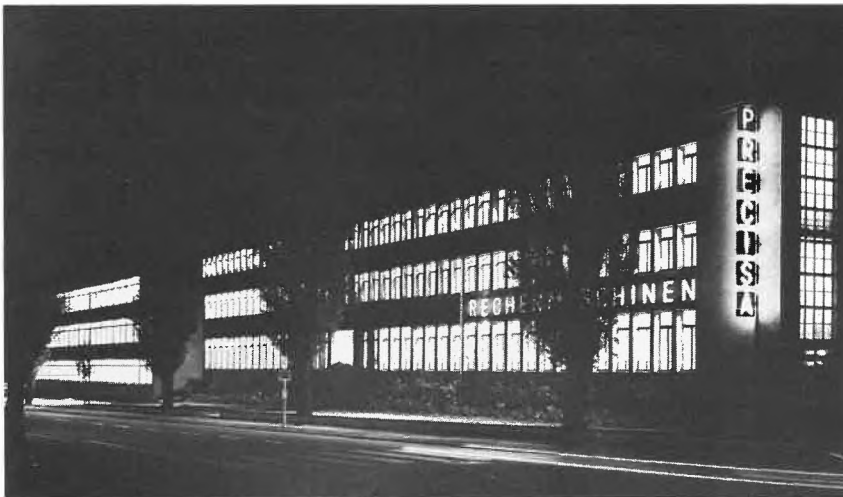


Abb. 1: Sitz der Precisa AG an der Wallisellenstrasse 333 in Zürich.

Precisa AG, der bekannte Hersteller von Büromaschinen, machte 1976 einen wichtigen Schritt zur Diversifikation seines Produkteprogrammes. Dieser unternehmerischen Tat ist nicht zuletzt deshalb so grosse Bedeutung beizumessen, als es doch galt, mit einem neuen Produkt in einen bereits etablierten Markt vorzustossen. Wir möchten dies zum Anlass nehmen, kurz auf die Entstehungsgeschichte der an der ACHEMA 76 erstmals vorgestellten Präzisionswaage einzugehen. Der Gründer der Precisa AG, *Ernst Jost*, entschloss sich 1935 zum Bau einer von ihm entwickelten Rechenmaschine. Bereits im Jahre 1941 konnte dann die Produktion

von Büromaschinen im eigenen Werk in Zürich-Oerlikon aufgenommen werden. Nach dem Kriege setzte sich der Aufbau des Unternehmens fort; so erfolgte unter anderem die Gründung einer internationalen Vertriebsorganisation sowie zahlreicher Tochtergesellschaften in Europa und Übersee. Die Precisa AG beschäftigt heute rund 400 Mitarbeiter und gehört der Gruppe *Hermes Precisa International AG* mit Sitz in Yverdon an. Bereits anfangs der 60er Jahre erkannte man bei der Precisa AG, dass die Zukunft der Rechenmaschine nur in der Elektronik zu suchen war. So begann man mit dem Bau elektronischer Rechner, welche die altbe-

währte mechanische Rechenmaschine vollständig verdrängte. Wie aber sollte die freigewordene Kapazität und die langjährige Erfahrung auf dem Gebiete der Feinmechanik gewinnbringend investiert werden? Aufgrund einer umfassenden Marktstudie wurden verschiedene Möglichkeiten zur Lösung des Problems in Betracht gezogen. Die Entscheidung fiel schlussendlich zugunsten einer elektronischen Präzisionswaage.

### Die Entwicklung einer elektronischen Präzisionswaage

Von Anfang an war man sich bei Precisa bewusst, dass die zu entwickelnde Waage mit entscheidenden Neuheiten zu ergänzen ist, denn es sollte ja eine Alternative zu bereits vorhandenen Produkten geschaffen werden.

Nach dreijähriger Forschung und Entwicklung konnten drei verschiedene Waagentypen in Produktion genommen werden:

- Precisa 300 C1: 300 g Wägebereich, mit einer Auflösung von 0,01 g
- Precisa 2000 D1: 2000 g Wägebereich, mit einer Auflösung von 0,1 g
- Precisa 200 C - 2000 D1: 200 g/2000 g 2-Bereichswaage, mit einer Auflösung von 0,01 g/0,1 g.

Nachfolgend werden einige der oben erwähnten Neuheiten kurz erläutert:

#### Einwägehilfe

Die Precisa-Waagen sind mit einer Einwägehilfe/Kapazitätskontrolle ausgerüstet.



Abb. 2: Präzisionswaage *Precisa 200C - 2000 D1*

**Ablösung mit optischer Stillstandskontrolle**  
Durch die blendfrei angeordneten 13 mm hohen 7-Segment-Zahlen sowie die eingebaute Stillstandskontrolle lassen sich häufige Ablesefehler vermeiden.

#### Tara-Taste

Bei aufgelegtem Wägegut erfolgt nach der Bedienung der Tara-Taste eine automatische Rückstellung der Anzeige auf Null. Das Trieren ist unter mehreren Malen und im ganzen Wägebereich möglich. Anhand der Kapazitätsanzeige kann die noch mögliche Belastbarkeit jederzeit abgeschätzt werden.

#### Datenausgang

Es besteht die Möglichkeit, die Wägeresultate analog oder digital in einem BCD-Code on- oder off-line weiterzuverarbeiten.

Damit sind praktisch alle Datenempfänger ansteuerbar.

#### Elektronik

Dank LSI-Technik mit C- und P-Mos-Bausteinen wird ein hohes Mass an Betriebssicherheit gewährleistet.

#### Integrationszeit

Alle Waagen sind mit einer individuell einstellbaren Integrationszeit (0,7 ÷ 6 s) ausgerüstet. Während der eingestellten Zeit integrieren die Waagen unruhige Messresultate und zeigen sie während der nächsten Integrationsphase an. Das Wägen lebender Tiere lässt sich damit ebenfalls problemlos durchführen.

#### Unterflurwägungen

Precisa-Waagen sind für Wägungen und Kraftmessungen unterhalb der Waage ausgerüstet.

#### Fusstaste

Diese übernimmt die Funktion der Tara-Taste und erlaubt somit zweihändige Arbeit.

#### Datendrucker

Als Peripheriegerät zu den Waagen sowie zu anderen Datengebern liefert Precisa



Abb. 3: Datendrucker *Precisa Printer ST1*

einen Datendrucker mit zahlreichen Einsatzmöglichkeiten.

#### Service

Trotz minimaler Wartung sind die Waagen nach einem servicefreundlichen Baukastenprinzip aufgebaut.



Abb. 4: Einsatz von der *Precisa 200C - 2000 D1* und dem *Precisa Printer ST1* bei der Tierwägung.

Weitere Informationen liefert auch ein kürzlich erschienener Testbericht (SLZ 34 [1977] 353, Ausgabe 9).

Die sich durch ihre Vielseitigkeit auszeichnenden Precisa-Waagen eignen sich für die verschiedensten Probleme sowohl im Labor als auch im Betrieb. In der Schweiz werden die Precisa-Waagen durch die Kontron AG, Bernerstrasse Süd 169, CH-8048 Zürich, Telefon 01/629262, vertrieben. mü

## Hundert Jahre Verband der Chemischen Industrie in der Bundesrepublik Deutschland

Öffnung nach aussen und soziale Reform nach innen; das waren zwei wichtige Devisen, welche sich die Gründer des «Verband der Chemischen Industrie» im November 1877 in Frankfurt zum Vorsatz genommen hatten. Die bereits in der damaligen Zeit stark exportorientierte chemische Industrie wollte auf diese Weise für einen freien weltweiten Handel und gegen eine nationale Schutzzollpolitik eintreten, da dies letztlich der gesamten Volkswirtschaft zugute kommen würde.

Eine betont liberale Handelspolitik und das Bekenntnis zum freien Welthandel sind auch heute noch dominierende Ziele des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI), welcher am 27. und 28. November 1977 in Berlin sein hundertjähriges Bestehen feierte.

### Enttäuschende Geschäftsentwicklung der deutschen chemischen Industrie

Ausser seinem Geburtstag hatte jedoch der Verband wenig Grund zum Feiern. Wie

Professor *Rolf Sammet*, noch bis zum Jahresende amtierender Präsident des VCI und Vorstandsvorsitzender von Hoechst an einer Pressekonferenz erklärte, sei die Entwicklung der deutschen Chemie im Jahr 1977 in fast allen Bereichen als enttäuschend zu bezeichnen. Die Konjunkturabschwächung sei von Monat zu Monat spürbarer geworden und habe im Laufe des Sommers zu Umsatzrückgängen geführt. In den drei ersten Quartalen habe der Umsatzanstieg nur noch 1% ausgemacht und eine Tendenzwende stehe nicht in Aussicht. Zunehmende Einbussen hat die chemische Industrie auch im Export zu verzeichnen. Professor *Matthias Seefelder*, VCI-Präsident ab 1978 und Vorstandsvorsitzender der BASF, führt dies auf eine Doppelwirkung von steigenden D-Mark Kursen und Löhnen zurück. Während in England nur 8,50 DM pro Stunde und Arbeitnehmer an Lohnkosten aufgewendet werden, betragen sie in der BRD 19 DM. Durch allzu optimistische Einschätzungen der Marktlage des Fasergeschäftes entstanden hier bedeutende

Überkapazitäten. Gemäss Professor *Sammet* beträgt der Kapazitätsüberhang in Westeuropa momentan ungefähr 25 bis 30%. Direkt davon betroffen seien vor allem die Farbstoffhersteller, deren Absatz ins Stocken geraten sei. Infolge dieser ungünstigen Konjunkturentwicklung ist auch eine ziemliche Verschlechterung der Ertragslage zu erwarten. Nachdem die chemische Industrie 1976 für den Umweltschutz mit 2,2 Mrd. DM mehr ausgegeben hat als für die Dividenden, welche 1,3 Mrd. DM betragen, prophezeite *Sammet* einen Rückgang des Gewinnes von mehr als 10%.

Die Anpassung der Belegschaft an die schwächere wirtschaftliche Entwicklung führt dazu, dass die Zahl der Beschäftigten in der chemischen Industrie in diesem Jahr noch einmal um knapp 1% sinken wird. Unter Berücksichtigung der starken Schulabgangsjahrgänge wurde die Zahl der Ausbildungsplätze jedoch um 8% erhöht. Angesprochen auf die Zusammenarbeit der deutschen chemischen Industrie mit der EG beklagte *Sammet* die mangelnde Be-

reitschaft zu gemeinsamen Lösungen sowie die verschiedene eigennützige Auslegung der Spielregeln. Als Beitrag zur Lösung der vielfältigen Probleme der chemischen Industrie veranstaltete der VCI an seiner Jubiläumsfeier einen eintägigen Kongress, welcher sich in vier Arbeitskreisen mit Fragen der Wirtschaft, der Energieversorgung, des Patentschutzes, der Forschung, der Öffentlichkeitsarbeit und des Umweltschutzes beschäftigte.

Höhepunkt der Berliner Veranstaltungen bildete ein Festakt in der Deutschen Oper in Anwesenheit zahlreicher staatlicher und wirtschaftlicher Persönlichkeiten. In seiner Geburtstagsadresse würdigte der deutsche Bundespräsident *Walter Scheel* in anerkennenden Worten die Leistungen der deutschen chemischen Industrie, betonte aber im Hinblick auf verschiedene Vorfälle in der letzten Zeit, dass der Wille der Industrie zur Verantwortung gegenüber der Öffentlichkeit wieder besser zum Ausdruck kommen müsse. Unter dem Thema «Chemie, Biologie und Medizin – Vergangenheit und Zukunft einer Partnerschaft» stellte Prof. Dr. *Otto Westphal* vom Max-Planck-Institut für Immunbiologie in Freiburg i.Br. die engen Wechselbeziehungen zwischen den verschiedenen naturwissenschaftlichen Disziplinen dar.

#### «kunst + chemie»

Zu diesem Thema eröffnete der VCI in Zusammenarbeit mit den Staatlichen Museen

Preussischer Kulturbesitz in Berlin eine Ausstellung, welche anhand einer Vielzahl von Schäden, denen Kunstwerke und Kulturgüter einschliesslich historischer Baudenkmäler durch unterschiedliche Ursachen, von der natürlichen Alterung bis zur vorsätzlichen Zerstörung, ausgesetzt sind, die Möglichkeiten chemischer Verfahren und Erzeugnisse bei der Restauration aufzeigen soll. Besonderer Anziehungspunkt dieser Ausstellung bildet eine originalgetreue Kopie der Pietà von Michelangelo aus dem Petersdom zu Rom. Die Gelegenheit dazu bot eine schwere Beschädigung der Marmorplastik durch einen Australier am 21. Mai 1972. Obwohl Fachleute zunächst eine Restaurierung für unmöglich hielten, gelang dies dann doch, nicht zuletzt dank chemischer Werkstoffe deutscher Herkunft. Diese erlaubten die originalgetreue Wiederherstellung durch Abformung von einer in den Archiven des Vatikans vorhandenen Kopie. Nach dem gleichen Verfahren wurde die neue Kopie angefertigt, welche anlässlich dieser Ausstellung in Berlin noch bis Ende Januar 1978 gezeigt wird. Um besonders wertvolle Originale den vielfältigen Gefahren einer ständigen ungeschützten Aufstellung vor einem zahlreichen Publikum zu entziehen, werden in der Ausstellungstechnik vermehrt «Replikat» eingesetzt. Einen Einblick in die Herstellung dieser naturgetreuen Kopien vom Original vermittelt diese Ausstellung, welche nach den Materialgruppen Holz, Metall, Stein, Glas, Textilien usw. gegliedert ist.

#### «Aufbruch ins Heute»

Unter diesem Titel gibt der VCI anstelle einer Festschrift ein Buch\* über die Geschichte der Naturwissenschaften, der Technik und Industrie sowie der Wirtschaft und Politik für die Jahre 1877 bis 1977 in synoptischer Darstellung heraus.

Das Buch umfasst neben zirka 6000 Einzelinformationen aus den Gebieten Chemie, Biowissenschaften, Medizin, Physik, Technik und Industrie, Wirtschaft und Politik gegliedert in zehn Kapitel ein Personenverzeichnis mit nahezu 6000 Namen, ein Sachregister und ein Verzeichnis seltener gebräuchter Fachausdrücke. Dieses wertbeständige Nachschlagewerk wird sicher auch dem Schweizer Chemiker gute Dienste leisten können. *Ch. Müller*

#### \* Aufbruch ins Heute

von Dipl.-Ing. *Reinhard Woller*. 468 Seiten mit 1896 Abbildungen, gebunden DM 68,- (Subskriptionspreis bis Ende Dezember 1977: DM 48,-). ECON-Verlag, Düsseldorf 1977.

## Berichte, Informationen

### INELTEC 77: Industrielle Elektronik und Elektrotechnik sehr gefragt!

Mit 36 105 verkauften Eintrittskarten (1975: 30 958) konnte die Ineltec 77, Fachmesse für industrielle Elektronik und Elektrotechnik, die am Samstag, 10. September 1977, nach fünftägiger Dauer ihre Pforten schloss, den Erfolgskurs, der schon vor zwei Jahren eingesetzt hatte, noch verstärken.

Als Gründe für diesen erfreulichen Besucherandrang dürfen sowohl das umfassende und an Neuheiten reiche Angebot als auch die wachsende Bedeutung der Elektrotechnik und Elektronik in immer weiteren Anwendungsbereichen genannt werden.

Das grosse Interesse an der Veranstaltung zeigte sich unter anderem auch darin, dass sämtliche Messekataloge am zweitletzten Messetag schon ausverkauft waren, obwohl die Auflage gegenüber 1975 wesentlich erhöht worden war.

Die beiden Fachtagungen, die sowohl technischen Problemen als auch Marketingfragen gewidmet waren, wurden von insgesamt 391 Personen besucht (1975, als nur eine Fachtagung stattfand, waren es 170 Personen).

Die Auswertung einer präzisen Umfrage, welche die Messeleitung bei den Ausstellern durchgeführt hat, zeigt folgende Ergebnisse:

In bezug auf die Zielsetzung erachteten 96% den Kontakt mit neuen Interessenten, 82% den Kontakt mit bisherigen Kunden, 67% die Verkaufsanbahnung für das Nachmessegeschäft, 21% die Entwicklung des Exportgeschäftes, jedoch nur 16% direkte Verkaufsabschlüsse als wichtig (Summe grösser als 100 wegen Mehrfachantworten).

Hinsichtlich der Erwartungen in die Messebeteiligung hegten 20% grosse, 77% mittlere und nur 3% geringe Erwartungen. Mehr als 80% der mit hohen Erwartungen an der Fachmesse Beteiligten sahen diese bestätigt oder sogar übertroffen. Bei den

mittleren Erwartungen waren sogar 90% der Aussteller befriedigt oder verzeichneten bessere Ergebnisse.

In bezug auf den Messeerfolg stellte die überwiegende Mehrzahl der Befragten hinsichtlich der hauptsächlich Zielsetzung (Kontakte mit bisherigen und neuen Interessenten) sehr gute bis gute Ergebnisse fest. Von der Qualität der Besucher (fachliche und geschäftliche Kompetenz) waren ebenfalls fast 90% der Aussteller befriedigt bis sehr befriedigt. Ebenso betrachteten viele Aussteller den Einfluss der Fachtagungen auf die Messe als günstig.

Hinsichtlich der Herkunft der Besucher wurde festgestellt, dass sie aus 23 europäischen und 15 Übersee-Ländern stammten. Diese Zahlen illustrieren die weltweite Bedeutung, die diese Fachmesse für industrielle Elektronik und Elektrotechnik erlangt hat.

Die nächste Ineltec, zu der 78% der diesjährigen Aussteller eine Beteiligung bereits wieder vorgesehen haben, wird im September 1979 stattfinden. *SM*

## Chemie-Wirtschaft

### Chemie-Aussenhandel im August: Die Importe nehmen weiterhin mehr zu als die Exporte

Die Chemie-Einfuhr war im August 1977 einmal mehr durch eine stärkere Zunahme gekennzeichnet als die Ausfuhr. Dies geht aus dem Vergleich mit dem Monat August 1976 hervor: + 17% für die Importe gegenüber + 15,3% für die Exporte. Diese Differenz mag gering erscheinen; berücksichtigt man aber die Zeit von Januar bis August, ist die Tendenz recht ausgeprägt: während die Einfuhr für die ersten 8 Monate eine Zunahme um 14,9% gegenüber der Vergleichsperiode des Vorjahres zu verzeichnen hat, erreichte die Ausfuhr eine Wachstumsrate von nur 6,8%, also nicht einmal die Hälfte der Importrate. Damit liegen die Exporte chemischer Produkte deutlich unter der gesamten Industriausfuhr, die eine Zunahme um 14,4% aufweist.

In absoluten Zahlen betragen die Importe 401 Millionen oder 3,409 Milliarden seit Jahresbeginn. Trotz einer wesentlich niedrigeren Wachstumsrate entspricht die Ausfuhr immer noch 165,9% der Einfuhr, erreichte sie doch von Januar bis August 5,753 Milliarden (im August allein 666 Millionen).

Einige unserer Exportzweige vermochten, wenn auch nicht ausgesprochen gute, so doch annehmbare Resultate zu erzielen, eine der bedeutendsten Branchen allerdings – die Farbstoffe usw. – musste gegenüber der Vergleichsperiode des Vorjahres einen Rückgang um 3,9% in Kauf nehmen. IC

### Die Schweizer Chemie beschäftigt einen Vierzigstel der berufstätigen Bevölkerung

Der Personalbestand hat in zehn Jahren um 23% zugenommen

1975 zählte das Eidg. Statistische Amt 2,54 Millionen Beschäftigte in der Schweiz, was einer Zunahme um 1% gegenüber 1965 entsprach; die chemische Industrie gehört zu den wenigen Industriezweigen, die in den gleichen zehn Jahren ihren Personalbestand wesentlich zu erhöhen vermochten: während sie 1965 56123 Personen beschäftigte, betrug ihr Mitarbeiterstab zehn Jahre später 68975 Angestellte und Arbeiter, was einer Zuwachsrate von 23% entspricht. Der Anteil der in der schweizerischen Gesamtindustrie beschäftigten Personen betrug 1965 noch 43,5%, fiel aber in den folgenden zehn Jahren auf 37,6% zurück. Im Sektor Chemie hingegen ist eine umgekehrte Tendenz festzustellen, konnte sie

doch in der gleichen Periode ihren Anteil von 2,2 auf 2,7% erhöhen. IC

### Bayer will Alka-Seltzer schlucken

Der Bayer-Konzern hat die Absicht, seine Pharma-Aktivitäten durch Übernahme eines bedeutenden amerikanischen Arzneimittel-Produzenten erheblich auszuweiten. Kandidat ist die «Miles Laboratories, Inc.», Elkhart (Indiana), bekannt als Produzent von «Alka-Seltzer». Über eine ausländische Beteiligungsgesellschaft soll den Miles-Aktionären ein Übernahmeangebot von mindestens 40 US \$ je Aktie gemacht werden. Zur Zeit sind 5,4 Mio Aktien im Umlauf, so dass Bayer über 200 Mio \$ für die Transaktion wird ausgeben müssen. Für den Fall der Übernahme soll Miles als selbständiges Unternehmen weitergeführt werden. Alle anderen US-Pharma-Aktivitäten von Bayer werden bei Miles zusammengefasst.

Das Produktionsprogramm umfasst neben Acetylsalicylsäure Diagnostica, Therapeutica, Haushaltsmittel, Nahrungsmittel auf Proteinbasis sowie Chemikalien, vor allem Zwischenprodukte. Miles ist ein bedeutender Produzent von Citronensäure. Der Umsatz lag 1976 bei 450 Mio US \$, der Gewinn nach Steuern bei 16 Mio US \$. EC

### Auf einen Blick: Schweizerische Chemiefirmen 1976\*

	Umsatz Mio Fr.	Veränderung in %	Cash flow Mio Fr.	Veränderung in %	Reingewinn Mio Fr.	Veränderung in %	Mitarbeiter
Ciba-Geigy AG	9488	+ 5,0	940	+ 26,2	320	+ 68	74 355
F. Hoffmann-La Roche & Co AG	5115	+ 7,6	788	+ 7	475	+ 4,4	38 305
Sandoz AG	4109	+ 4,9	387	± 0	144	- 1,4	33 398
Lonza AG	961	+ 13	61	+ 10,9	11,3	+ 25,6	
Plüss Staufer AG	757	- 2,2			4,07	- 3,1	2 591
Viscosuisse AG	436	+ 3,6			- 2,6		4 533
Galencia AG	343,5	+ 6,8	4,99	+ 11	2,35	+ 8	564
CFS AG	316	+ 11			1,9	+ 2	161
Firmenich SA ***	280	-					1 271
Emser Werke AG	216	- 10			1,43	- 30	1 947
Zyma AG	159	+ 4,3	11,1	+ 12,1	5,7	+ 14	483
Reichhold-Gruppe **	135,2	+ 13	3,48	- 22	0,64	- 62,5	
Siegfried AG	110	+ 4	4,6	-	0,8	-	762
Juvena Holding AG	98,9	+ 2			- 26,4		1 460
Gurit AG	83,9	+ 3,2					
Henkel & Cie AG	74,5	+ 10,4					307
A. Sutter AG	68,0				- 1,0		500
Vogelsang Holding AG	65,1	+ 63,5	6,54		4,05		491
Orgamol SA	39,7	+ 29,7	2,6	+ 30	-		123
Reichhold Chemie AG **	26,47	+ 7	3,1	+ 64	1,93		

\* Quelle: Chem. Ind. XXIX (1977) 504 (Ausgabe 9)

\*\* Rumpfgeschäftsjahr 1.1.-30.9.1976

\*\*\* Schweizerische Handelszeitung, 23.6.1977 (Schätzung)

## Stellenanzeige

Am Pharmazeutischen Institut der Universität Bern ist mit frühest möglichem Amtsantritt der

### Lehrstuhl für analytische Chemie

zu besetzen.

Analytiker organischer Richtung sind gebeten, ihre Bewerbung, versehen mit Lebenslauf, Studienausweisen und Verzeichnis der wissenschaftlichen Publikationen bis zum 15. Dezember 1977 an die **Erziehungsdirektion des Kantons Bern, Sulgeneckstrasse 70, 3005 Bern**, zu richten.

#### Occasionen aus rostfreiem Stahl

Rührwerke 160–2000 Liter – Dest.-Blasen 50–600 Liter – Linsenfilter  $\phi$  200–600 mm – Pendelzentrifugen  $\phi$  600–1200 mm – Dispersionsknetmaschine 165 Liter/40 PS – Wärmeaustauscher, Kühler, Standen usw.

#### THOMMEN & CO.

4303 Kaiseraugst, Telefon 061 83 29 83

Leserdienst 56

A symposium on

## The characterization of porous solids

will be held at

University of Neuchâtel, Switzerland

**9 – 12 July, 1978.**

Sponsored by the Swiss Society of Chemical Industries and with the support of the Swiss Chemical Society and the British Society of Chemical Industry.

Enquiries should be sent to the Organisers:

Professor H. F. Stoeckli, Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel, Switzerland.

or

Professor K. S. W. Sing, School of Chemistry, Brunel University, Uxbridge, Middlesex, UB8 3PH, England.

Leserdienst 57

# INTERCHIMIE 77

Internationale Ausstellung der chemischen Verfahren  
und der Chemieanlagen



**5.-10. Dezember  
1977**

**PARIS**

La Défense • C.N.I.T.

*Der Schlüssel zu Ihrer*

- *Verkaufs-Politik*
- *Forschungs-Politik*
- *Investitions-Politik*

*zu einem Zeitpunkt, da die chemische  
Verfahrenstechnik einen neuen  
Aufschwung erfährt.*

Auskünfte : SEPIC-INTERCHIMIE 40, rue du Colisée 75008 Paris - Tél. 225.37.76 - Télex SEPIC 640 450 F

sepic

Leserdienst 58

# Forschung, Wissenschaft

## Bubbling Gas Fluidised Beds As Chemical Reactors \*

P. N. Rowe \*\*

Department of Chemical and Biochemical Engineering, University College London

### Abstract

This paper is based on a lecture given on 27 April 1977 to the Chemical Society of Zurich. It describes the principal physical features of a bubbling gas fluidised bed and how these affect performance of the system when it is used as a gas/solid chemical reactor. The reasons for gas by-passing are explained and means of minimising this are described. The special case of very fine powders is discussed briefly.

### Introduction

If a powder or granular solid is placed in a vessel with a perforated or porous base, a fluid can be caused to flow upwards through it. The pressure drop from bottom to top will increase with increasing fluid velocity and at a critical velocity,  $U_{mf}$  this pressure difference multiplied by the cross-sectional area of the vessel will be equal to the gravitational force acting on the whole bed. The powder is then supported by the rising fluid stream and is said to be fluidised. The individual particles are, in a sense, weightless and no longer rest upon each other so that interparticle friction forces are greatly reduced. They can move relative to each other lubricated by the intervening fluid. The whole can be easily stirred and is no longer load bearing. It behaves like a fluid and hence the name, a fluidised bed of powder.

When the supporting fluid is a liquid the particles simply separate more widely as the fluid velocity is increased beyond  $U_{mf}$ . Thus, the whole bed expands and allows more fluid to pass whilst maintaining a constant pressure drop. The powder behaves differently when the supporting fluid is a gas and the bed begins to bubble as velocity is increased and in this way the extra flow is accommodated without increasing the pressure drop. Gas fluidised powder looks very like a boiling liquid and is sometimes referred to as a boiling bed.

Fluidised beds are often used to engineer a chemical reaction between a fluid and a granular or powdered solid. The fluid is often a gas and the solid may be one of the reactants or may be a catalyst. The chlorination of alumina with chlorine is an example of the former and the oxidation of benzene to maleic anhydride in

the vapour phase over a vanadium pentoxide catalyst is an example of the latter. The most widely known use of fluidised beds is in cat crackers where hydrocarbon vapours fluidised the silica alumina catalyst that cracks the larger molecules.

The gas fluidised bed has many advantages as a chemical reactor. Heat is readily transferred between bed and walls so that reaction heat can be easily added or removed. Temperature is very uniform throughout the bed so that precise reaction conditions can be maintained. The particles are well mixed so there is uniformity of solids composition. Because of its fluid-like nature particles can be added and removed through suitably arranged pipes. This permits continuous processing and, for example, the regeneration of a catalyst that may become fouled in use. Its success as a reactor depends on intimate contact between gas and solid particles and, in appropriate cases, good mixing of different gaseous reactants when these are not premixed. In this respect the fluidised bed is not always a good reactor and to understand why and how it can be improved it is necessary to know something of the hydrodynamics of this interesting gas/solid system.

A bubbling gas fluidised bed looks remarkably like a boiling liquid and at first sight it is difficult to believe that it is a dry powder. The turbulent surface disturbed by bursting bubbles gives an immediate impression of a well mixed system. This led chemical reaction engineers to treat such beds as stirred tank reactors. Several gas phase reactions in the presence of a finely divided catalyst were engineered as fluidised beds with inexplicably disappointing results. The poor gas/solid contacting that occurred in practice provoked research that has led to a much better understanding of this complex hydrodynamic system and has shown the conditions under which serious gas by-passing occurs. The basic features of a gas fluidised bed are best revealed by using fairly uniform spherical particles such as glass Ballotini in the size range around 300  $\mu\text{m}$ . Unlike boiling water, for example, the bubbles within a fluidised bed cannot normally be seen except when they break through the surface. One way of observing them is to make a "two-dimensional" bed which is effectively a vertical slice. The powder is contained between two glass plates about 1 cm apart as illustrated in Fig. 1. With rear illumination the bubbles are seen in silhouette and their size, shape, velocity and number can be readily measured. This technique gives valuable

\* Lecture given on April 27, 1977, to the Chemical Society in Zurich

\*\* Prof. P. N. Rowe, D.Sc., Department of Chemical and Biochemical Engineering, University College London, Torrington Place, London WC1E 7JE, GB

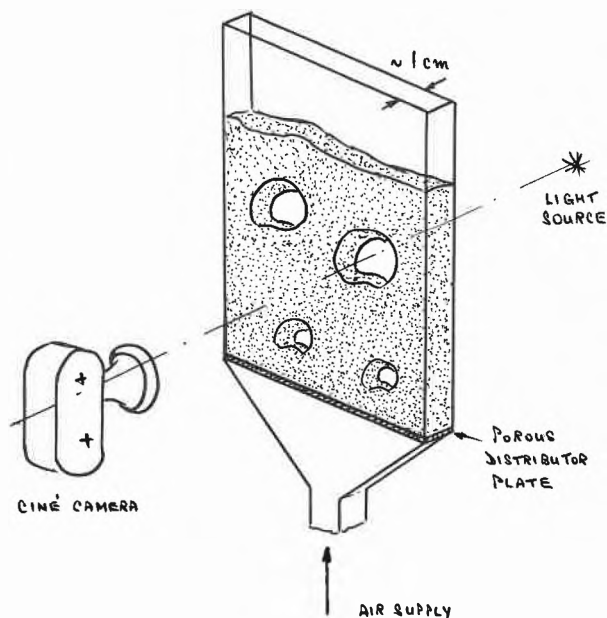


Fig. 1: Diagram of a two-dimensional fluidised bed.

qualitative information about the nature of the bubbles and their motion.

#### Particle movement caused by bubbles

Fig. 2 is a photograph of an isolated bubble in a two-dimensional bed. It is seen to be roughly circular in shape but with an indented base. The boundaries are very definite and the inside of the bubble is virtually empty of particles. The rise velocity is of order 1 m/s and increases with bubble size (approximately as the square root of diameter). This photograph was taken under frontal lighting with a camera travelling up-



Fig. 2: An isolated bubble rising through a two-dimensional bed.

wards at the bubble velocity. The bubble is therefore stationary relative to the observer. The particles on the other hand are moving relative to the bubble, a distance of a few millimeters during the exposure time of  $10^{-2}$  seconds. Some of the particles therefore appear as streaks in the photograph indicating their direction of motion. The photograph reproduced here may not reveal it very clearly but the original negatives show the particles to be moving in smooth lines around the bubble. They are behaving like elements of a true liquid flowing in stream lines around a circular solid obstruction. This is quite contrary to the impression of turbulence gained by looking at the bed surface.

The motion appears differently to an observer stationary with respect to the vessel walls. This is shown in Fig. 3 where the bubble looks a little blurred because it has moved during the exposure time. In this experiment the two-dimensional bed was first half filled with black particles and then with white ones so that a horizontal interface was seen between the two colours. The bed was carefully brought to the point of fluidisation without disturbing the colours and then just one bubble allowed to form and rise. Fig. 3 shows the initial disturbance of this pre-arranged colour pattern. The spout of black particles drawn up behind the bubble is a consequence of the pseudo-streamline motion seen in Fig. 2 and is entirely predictable from well established fluid dynamic theory.



Fig. 3: An isolated bubble rising through a two-colour two-dimensional bed.

In Fig. 3 the bottom part of the bubble is seen to be filled with black particles that are being carried upwards. This explains the indentation of the otherwise circular bubble already seen in Fig. 2. These particles correspond to an attached wake as seen behind a bluff

body in a true fluid at a fairly small Reynolds number (of order 10). When a bubble bursts it leaves this wake behind on the surface and Fig. 4 shows the completed pattern after the bubble has gone. This is the basic particle displacement caused by a single bubble and is the fundamental way in which particle mixing occurs in a bubbling gas fluidised bed.

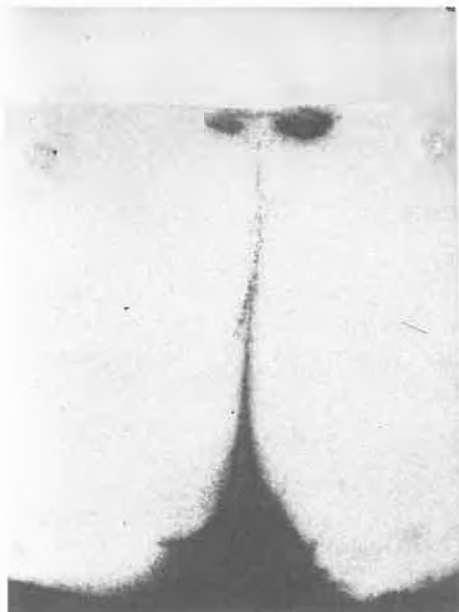


Fig. 4: The particle displacement caused by a single bubble.

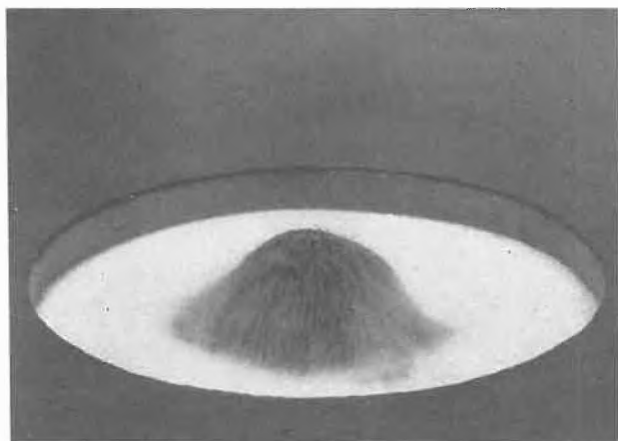
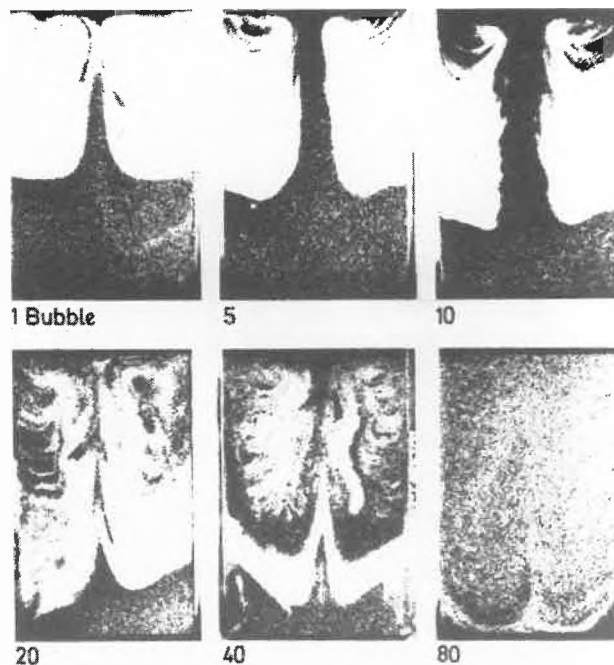


Fig. 5: A bubble wake arriving at the surface.

The evidence presented so far comes from two-dimensional beds which, although very revealing, are a little artificial compared with normal bed geometry. The same phenomena can, however, be confirmed in the more usual cylindrical and other three-dimensional beds. Fig. 5 shows the surface of a cylindrical bed that was initially arranged with black particles at the bottom. The first bubble has just broken the surface and the wake of black particles is splashing over the surface. Fig. 6 shows vertical sections through a diameter of a cylindrical bed of black and white particles. The displacement caused by one bubble is as seen before but also the effect of successive bubbles can be followed.



460  $\mu$  Ballotini, 5 cm dia bubbles, 14 cm dia bed, 21cm deep

Fig. 6: Bed sections showing progressive particle mixing as bubbles pass through.

In this example the passage of 80 bubbles produces almost perfect mixing but it has been achieved by repetition of the basic displacement seen in the first picture. One conclusion is evident; the degree of particle mixing depends on the number of bubbles that have passed through and the mixing rate depends on the bubbling rate.

Bubbles can be seen in the interior of a fluidised bed by taking X-ray pictures and Fig. 7 shows an example of an isolated bubble. It is seen to be spherical with the indented base that we now know to be a wake. Fig. 8 shows several bubbles revealed by X-rays. As the bubble concentration increases their shapes become distorted as they interfere one with another. The phenomena described above are still observed but with complicated modifications which are easily explained qualitatively but are difficult to follow quantitatively.

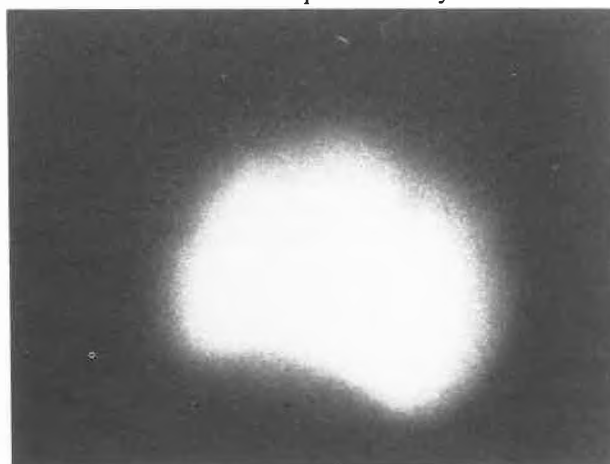


Fig. 7: An X-ray picture of an isolated bubble.

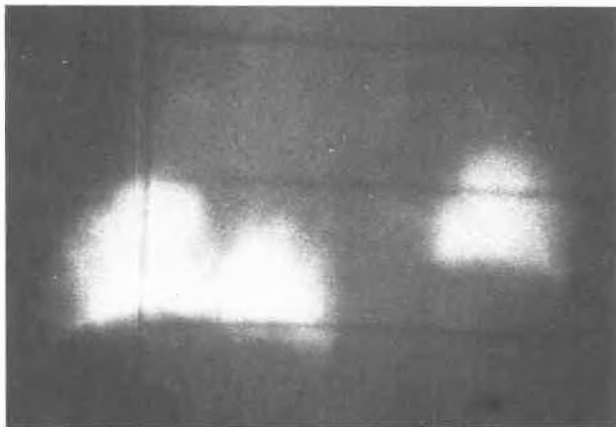


Fig. 8: An X-ray picture of several bubbles.

### Gas flow through the bed

The two-dimensional apparatus can also be used to observe gas flow through the bed. Tracer gas can be admitted through a small hole low down in the front face in the same way that Reynolds introduced a fine dye stream to trace the flow of water. The most suitable tracer is  $\text{NO}_2$  which, maintained at about  $50^\circ\text{C}$  and with suitable optical filters, gives good contrast on the photographs as Fig. 9 shows.

Many interesting facts are discovered from this simple experiment. The tracer thread retains its identity and does not mix measurably with the fluidising air. This at first appears a remarkable observation and helps to explain why some fluidised beds are very inefficient chemical reactors. In spite of the initial impression of good mixing, gas remains highly segregated and appears to flow in well defined streamlines.

If the tracer gas supply is interrupted and the thread broken then the head or tail can be followed by ciné photography which, with suitable timing, allows the local interstitial gas velocity to be measured. Observations made this way show that the vertical component of interstitial gas velocity remains at the minimum fluidisation value and is independent of the rate at which gas is fed to the bottom of the bed. This leads to the important two-phase theory which can be simply stated as "the excess gas over that required for fluidisation passes through the bed in the form of bubbles". This is subject to modification in certain circumstances but as a first approximation it forms an important basis for chemical reactor models. Minimum fluidisation velocity is given approximately by the simple expression

$$U_{mf} = 6 \times 10^{-4} d_p^2 \rho_s g / \mu \quad (1)$$

where  $d_p$  is the particle diameter  $\rho_s$  is the solid density and  $\mu$  the gas viscosity. For a given system it depends on the particle size to which it is quite sensitive.

Returning to Fig. 9, it is not difficult to imagine the bubble-free fluidised bed as a uniformly permeable

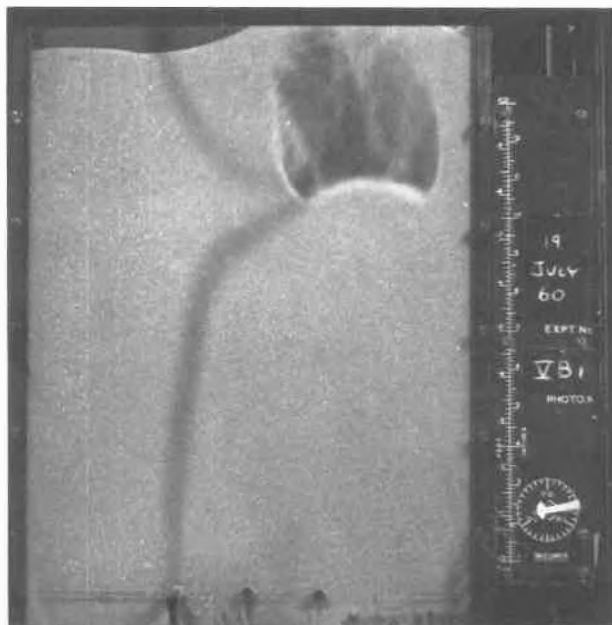


Fig. 9: Gas flow tracing in a two-dimensional bubble.

medium with impermeable vertical boundaries and a uniform pressure over its horizontal surfaces, greater at the bottom so that flow occurs vertically upwards. In the absence of bubbles gas flows upwards in parallel vertical streamlines and this can be observed by gas tracing. When a bubble is present this introduces a region of almost infinite permeability and the streamlines respond. If the bubble were stationary the streamlines would be stationary and their pattern could be predicted by solution of *Laplace's* equation with appropriate boundary conditions. Fig. 9 gives an indication of how the streamlines converge from below towards the region of high permeability, the bubble. The gas tries to take an easy route from bottom to top by flowing through the empty bubble.

The left hand-half of Fig. 10 shows the kind of pattern the gas streamlines would form if the bubble were stationary. The right-hand half shows the kind of streamline path that the particles follow as they flow around the bubble, as seen in Fig. 2. These two flow fields interact. The particles with their much greater inertia are not materially deflected by the gas but the gas motion is greatly modified by the particles. Consider a point just ahead of the bubble as in Fig. 11. With stationary particles the gas at this point would have a velocity represented by the vector  $U'_g$ . A particle at this point has a velocity represented by the vector  $U_s$ . The gas is deflected when the bubble is moving and its velocity is closely represented by the resultant vector  $U_g$ .

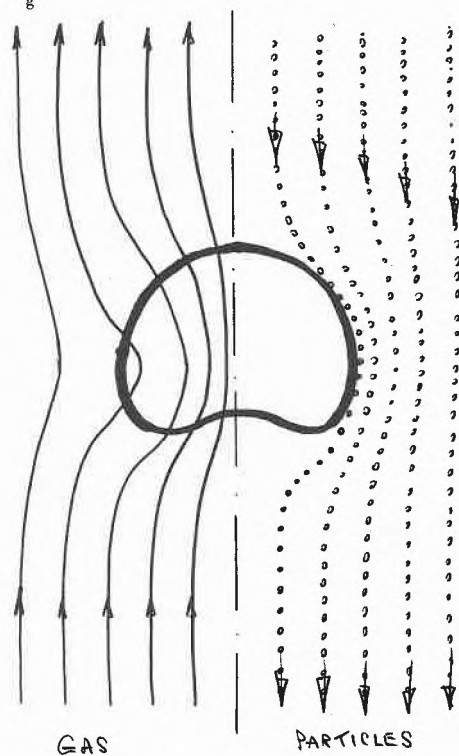


Fig. 10: A diagram of gas and particle streamlines around a bubble.

The angle through which the gas velocity vector is deflected depends upon the ratio of the scalar values of  $U'_g$  and  $U_s$ . These are in turn proportional to the undisturbed interstitial gas velocity,  $U_{mf}$  and the bubble rise velocity,  $U_B$ . From equation (1) it is seen that this ratio depends most strongly on the particle diameter,  $d_p$ . With small particles  $U_{mf}$  is small,  $U'_g$  is small everywhere in the field and gas is highly deflected in the neighbourhood of bubbles. With large particles the deflection may be small. The photographs of Fig. 9 refer to moderately large particles where  $U_{mf} > U_B$ . A very interesting phenomenon results when  $U_{mf} < U_B$ . The gas velocity vector is then so greatly deflected in the region illustrated in Fig. 11 that its direction is reversed and it moves down relative to the bubble. As

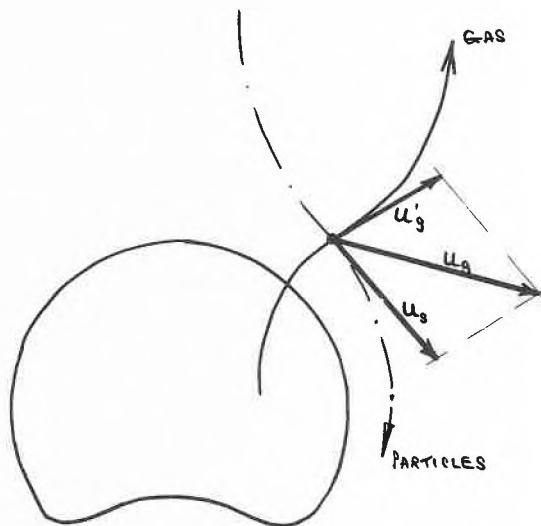


Fig. 11: The way gas is deflected by flowing particles.

it returns towards the lower part of the bubble the higher gas pressure in that region pushes it back into the bubble. Hence, the gas is captured and remains as a spherical vortex centred on the bubble and rising with it. At a certain radial distance from the bubble the particle velocity is no longer great enough to cause this gas deflection and a surface divides gas flowing interstitially through the bulk of the bed from that captured by the bubble and forced to travel with it.

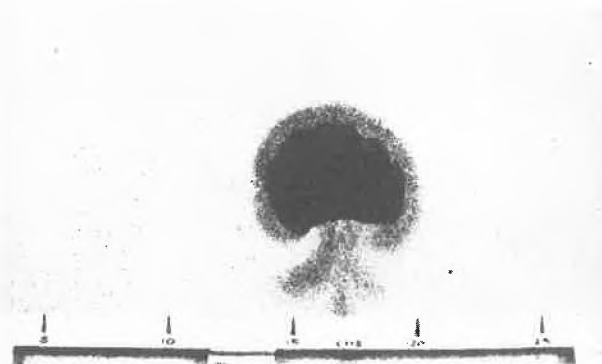


Fig. 12: A bubble with its associated cloud.

This is seen in Fig. 12 where a bubble has been formed in a two-dimensional bed by injecting a rapid "puff" of black  $\text{NO}_2$ . The inner part is a bubble as normally observed but it is now seen to be surrounded by a "halo" of  $\text{NO}_2$  which has extended into the dense phase around the bubble boundary. This is a steady state and the whole cloud (bubble and halo) rises through the bed with little mixing between  $\text{NO}_2$  and surrounding air. It is hard to imagine other situations where the interface between two gases not separated by a membrane of any kind could be retained for so long under comparable conditions of motion. It will be noted that there is some leakage of  $\text{NO}_2$  from the bottom of the bubble. The annular thickness of the halo depends upon the ratio  $U_B/U_{mf}$  and it can be

very thin indeed with fine powders that are commonly used, for example, as industrial catalysts.

### Fluidised bed chemical reactors

This phenomenon has important implications in chemical reaction engineering. Of the whole volume of  $\text{NO}_2$  seen in Fig. 12 only that forming the halo is actually in contact with particles. If this were gas intended to react in the presence of a catalyst powder it would not be a very efficient method of contacting. This situation gets worse as the particle size gets smaller for then proportionately more gas flows as bubbles (the two-phase theory), the halo gets thinner as  $U_{mf}$  decreases relative to  $U_B$  and the residence time of bubble gas diminishes as  $U_B$  increases relative to  $U_{mf}$ . It is plain that catalyst powder intended for a fluidised bed chemical reactor should not be ground too finely if this serious contacting limitation is to be avoided. For purely chemical reasons it is advantageous to prepare fine material for then the surface area per unit volume is increased, diffusion path lengths are diminished and the effective rate constant is increased. However, it is of little use to have a very active catalyst if it cannot effectively be brought into contact with reactant gas. Here is an obvious need for compromise, optimisation and a proper understanding of both chemical considerations and the physical means by which the reaction will be engineered.

### Recent research with fine powders

It will not surprise the reader to learn that what is written above is a simplification of reality and that the simple models described are subject to second order corrections and that there are exceptions to the general descriptions. In particular, fine powders do not always behave as badly as the foregoing would suggest.

It is a matter of fairly wide experience in industry that the addition of a small proportion of fine material to a fluidised catalyst often has a beneficial effect on the degree of conversion contrary to what would be expected from a shrinking of the halo part of the bubble cloud. The reasons for this are just beginning to be understood. The behaviour of a fluidised powder begins to change as the mean particle size is reduced below about  $70 \mu\text{m}$ . This is quite fine powder (cement dust, fly ash and grass pollens are in this range) but many industrial fluidised catalysts contain an appreciable proportion of smaller particles.

Most powders of mean particle size greater than about  $100 \mu\text{m}$  have a well defined minimum fluidisation veloc-

ity and begin to bubble immediately this is exceeded. The voidage or volumetric concentration of particles in the dense phase of the bed remain at or close to its minimum fluidisation value and its permeability remains more or less constant. As the particle size is diminished these statements are no longer true. Fine powders are often difficult to fluidise at gas velocities not much greater than  $U_{mf}$  but they usually fluidise well at velocities well in excess.  $U_{mf}$  is often imprecise and difficult to measure. Some of these powders will expand uniformly up to several multiples of  $U_{mf}$  before they begin to bubble. The voidage and permeability of the dense phase do not remain constant (and may vary with position and time) and in many cases the interstitial gas flow is greater than  $U_{mf}$  and sometimes very much greater. The simple two-phase theory breaks down and even though restricting cloud formation occurs the chemical contacting may improve because more gas flows interstitially.

With most powders these effects become noticeable at a mean particle size of about  $70 \mu\text{m}$  but as this size is reduced fluidisation becomes increasingly difficult. The probable reason for this is that the ratio of surface to body forces increases with diminishing size and eventually the orderly hydrodynamic forces are frustrated by such things as particle adhesion, electrostatic forces and the like. The size range in which gas/solid contacting begins to improve with reduced size is a narrow one and does not depend on mean size alone.

This is a difficult region in which to do systematic research experiments because specific fine powders are difficult to prepare and to characterise. The mean particle size is a very crude measure for it can be arrived at by an infinite combination of component sizes. With regard to the behaviour described above it appears that size distribution may be as important as mean size and there is some evidence that a small mass proportion of super fine particles (e. g.  $< 10 \mu\text{m}$ ) is important. The most important thing to measure is the proportion of total gas flowing interstitially and this can be done either by observing the bubble flow or measuring the dense phase voidage. Both of these are difficult and tedious techniques. As information accumulates it will become possible to specify the powder size composition that will maximise the interstitial gas flow and so lead to good fluidised bed chemical reactor performance.

### General Reference

"Fluidisation" Edited Davidson & Harrison. Academic Press, London 1971.

## 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.

### Photochemical/Thermal Cleavage of Water Over Silver-Zeolite\*

Samuel Leutwyler and Ernst Schumacher\*\*

Institute for Inorganic Chemistry, University of Bern, Switzerland

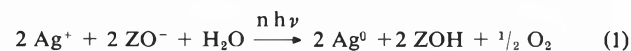
#### Abstract

Silver ion exchanged zeolites are sensitive to visible light similar to silver oxide. They release oxygen from adsorbed water while irradiated, and form molecularly dispersed silver. This is capable of thermal reduction of zeolite water to hydrogen ( $> 600^\circ\text{C}$ ) under oxidation to  $\text{Ag}^+$ . The process is promising but not yet practical for photochemical solar energy storage. Research topics for improvements are identified.

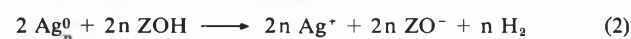
#### Introduction

It is well known that  $\text{Ag}^+$ -containing silicates or aluminosilicates are light sensitive systems [1].  $\text{Ag}^+$ -exchanged molecular sieve zeolites coated as a thin layer on a glassplate and exposed imagewise can be developed in ordinary photographic developers and fixed. Depending on the particle size, images with reasonable granularity are obtained, which, however, do not offer any advantage over conventional silver photography [2]. The "latent" image or printout silver, if barely visible, are not stable. They are bleached especially in the presence of water.

These observations led to the following *hypothesis* [3] about the photochemical processes in the system  $\text{Ag}^+\text{ZO}^-$ , water ( $\text{ZO}^-$  represents the zeolite frame): During the exposure  $\text{Ag}^+$  is reduced to some form of  $\text{Ag}^0$  with evolution of oxygen and formation of a proton zeolite ZOH:



$\text{Ag}^0$  is interacting with the silver ions in the pores of the zeolite, forming particles  $\text{Ag}_n^{+m}$  ( $m < n$ ) capable of spontaneous reduction of the proton zeolite if  $m$  has become small enough ( $\approx 0$ ):



Hence the overall reaction would sum up to a photocatalytic cleavage of water into hydrogen and oxygen driven by visible light and thus converting solar radiation to chemical free enthalpy.

This hypothesis has experimentally been tested, among other objectives, almost five years ago [3]. Recently *Jacobs*, *Uytterhoeven* and *Beyer* [4] have published about the photochemical oxygen production from water by  $\text{Ag}^+$ -zeolites. The reduced  $\text{Ag}^0$ -zeolite was reoxidized under hydrogen evolution at  $600^\circ\text{C}$ . Their

experiments were explained by reactions (1) and (2). The formation of ZOH by (1) was followed by IR-spectra of the  $-\text{OH}$  groups. They used  $\text{Ag}^+$ -exchanged zeolite Y (Si: Al 2.51) or X, in which large  $\text{Ag}^0$ -clusters can be readily obtained by wetting with aethanol and drying at  $60^\circ\text{C}$  [5]. *Beyer*, *Jacobs* and *Uytterhoeven* have recently studied the redox-behaviour of  $\text{AgY}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Y}$  [6]; *Texter*, *Strome*, *Herman* and *Klier* communicated spectroscopic and photochemical information about  $\text{CuY}$  [7].

#### Experimental

Our experiments have been performed with Linde A molecular sieve ( $5\text{\AA}$ ) with Si: Al = 1. 92.5 to 99.5% of the  $\text{Ca}^{2+}$ -ions in CaA have been exchanged for  $\text{Ag}^+$ -ions.

*Photochemical part:* Two types of experimental set-ups were used:

1) A series of glass-ampoules with teflon gasket, silicon-septum, screw-cup, and glass-taper joint cup at one end were filled with a water suspension of 5 g AgA in 80 ml water and some glass-balls. The ampoules with the solutions were evacuated and filled with ultrapure nitrogen (three times) and then sealed under vacuum. They were exposed on a rocking table under two iodine quartz-lamps (250 W each, distance 40 cm from samples). A chemical actinometer [9] was included in every run of six samples. After 2–3 h exposure a part of the now gray suspensions was withdrawn by syringe through the septum in a nitrogen filled glove-bag, injected and measured with a calibrated Clark  $\text{O}_2$ -electrode in a thermostated, stirred and closed volume. With the assumption of the validity of the Henry-Dalton gas absorption law, total oxygen production could be secured, and related to the total irradiation.

2) The nine Erlenmeyer flasks of a *Gilson* Differential Respirometer [8] were filled with a number of samples of 1 g AgA and 20 ml water each, and several samples of the same volume of the chemical actinometer *Reinecke*-salt [9] (precipitated as potassium salt, recrystallized in dark room and stocked in a dessicator; for each run, the solution was freshly prepared). At  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  each flask was irradiated by a 53 Watt Krypton lamp of calibrated spectral emissivity. In intervals of 20 min an aliquot from one actinometer flask was withdrawn and measured in the usual way based on a non-exposed blank treated identically. The photochemical gas evolution in every sample was measured as a function of time.

In both series of experiments the AgA samples were randomly placed and accompanied by suspensions of freshly prepared  $\text{AgCl}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{SnO}_2$  in water exposed under identical conditions.

*Thermal part:* The amount of reduced silver was determined 1) by acid decomposition of the zeolite, oxidation of the silver by excess  $\text{Ce}^{4+}$  and backtitration with standard  $\text{As}_2\text{O}_3$ -solution; 2) by diffuse reflectance spectrometry on a Cary 17 spectrophotometer using untreated NaA powder as remission standard. The evaluation by Schuster-Kubelka-Munk theory was based on AgA-samples with definite  $\text{Ag}^0$  content prepared by careful reduction at room temperature and  $80^\circ\text{C}$  with  $\text{H}_2$ . 3) ESR-spectra

\* Received October 11, 1977.

This communication is a compact summary of the main results. Details will be published elsewhere.

\*\* Prof. Dr. E. Schumacher, Institut für Anorganische Chemie, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

of photochemically and chemically produced  $\text{Ag}_n^{(+m)}$ -clusters were obtained with a Varian E-9 spectrometer, X-band modulation, and determined as a function of temperature between liquid  $\text{N}_2$ /room temp.

The thermal reaction of  $\text{Ag}_n^0$  with ZOH was accomplished in a small quartz tube furnace equipped with thermocouple and thermostat; during the high temperature treatment ultrapure nitrogen loaded with a variable  $\text{H}_2\text{O}$  partial pressure was swept through the furnace. After freezing out the water in a liquid  $\text{N}_2$ -trap (filled with pyrex wool) the  $\text{N}_2$ -stream loaded with produced  $\text{H}_2$  was led through a quartz tube furnace filled with dry  $\text{NiCl}_2$  at  $600^\circ\text{C}$ . Hydrogen reacts with  $\text{NiCl}_2$  to form reduced nickel and  $\text{HCl}$  [10]. This was collected in a second cold trap and at the end of the experiment determined by acid-base or argentometric titration.

All analytical steps have, of course, been checked by repeated blanks.

## Results

Whereas untreated  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{SnO}_2$  did not give any significant gas evolution during irradiation, as expected since the UV-component was very low in both experiments,  $\text{AgCl}$  [11] and  $\text{AgA}$  produced oxygen. With  $\text{AgCl}$  we obtained a quantum yield of oxygen production of nearly 1 in both, with  $\text{AgA}$  0.62 in the first and 0.67 in the second experiment. The gas evolution was a linear function of time at constant light intensity. With  $\text{AgCl}$  a spectral sensitization of oxygen-production could be observed [11]. Photographic and electrophotographic spectral sensitizers [12] were destroyed and without effect, whereas chlorophyll a (freshly prepared and of high purity) adsorbed on the  $\text{AgCl}$  microcrystals was effective ( $8.7 \mu\text{mol Chl a/mol AgCl}$ ) without signs of photodegradation if a yellow or red filter was used preventing excitation of the Soret-band.

The first experimental set-up gives the oxygen-evolution as measured by the oxygen sensitive Clark electrode, while in the second only total gas evolution is registered with higher precision. The difference in quantum yield between the two measurements is statistically not significant. We assume, therefore, that the gas evolved in the second experiment is also oxygen.

The reduced silver is stoichiometrically equivalent to the photochemically evolved oxygen. During exposure of  $\text{AgA}$  to visible light the zeolite darkens and develops an ESR-signal proportional to the decrease in spectral reflectance and identical in shape to the signal obtained in  $\text{AgA}$  reduced by  $\text{H}_2$  at  $80^\circ\text{C}$ . Hence eq. (1) is verified.

For the reductive step of water, eq. (2), the following information has been obtained: By high temperature treatment of the reduced  $\text{Ag}_n^0/\text{ZOH}$  system in the presence of water-vapour the zeolite is partially bleached (reflectance spectrometry),  $\text{Ag}^+$  reappears ( $\text{Ce}^{4+}$  titration), and an equivalent amount of  $\text{H}_2$  is evolved ( $\text{HCl}$ -titration). In 5 h the process reaches yields of 12% at  $305^\circ$ , 30% at  $516^\circ$ , and 69% at  $> 700^\circ\text{C}$ . Since at  $> 700^\circ\text{C}$  the zeolite lattice is slowly transformed, the

photochemical/thermal redox cycle with  $\text{AgA}$  is not completely reversible.

No measurements of hydrogen evolution during irradiation at ambient temperature have so far been made. Hence, the mechanism mentioned for image fading remains hypothetical and eq. (2) has only partially been verified.

## Discussion

*Beyer* et al. [4] have probably been more successful with high temperature hydrogen evolution from their photochemically reduced  $\text{AgY}$  and  $\text{AgMgX}$  zeolites than we. However, the only experimental quantity given in their paper is the mass-spectrometric determination of two  $\text{H}_2$ -volumes. It is well known that  $\text{H}_2$ -volumetry with a mass-spectrometer is unreliable unless performed under strictest precautions [13]. We therefore have refrained from this technique. The choice of  $\text{AgY}$  (and  $\text{AgMgX}$ ) instead of  $\text{AgA}$  is recommendable because of better lattice stability of the  $\text{SiO}_2$ -rich zeolites. On the other hand, the necessary electron transfer between zeolitematrix and  $\text{Ag}^+$  is probably favoured in A-zeolites, as evidenced by the quenching of luminescence of  $\text{Cu(I)}$  in A- and not in Y-zeolites [7].

The non-complete recovery of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{H}_2$  in our case against the asserted (almost) reversibility in ref. [4] may be due to the choice of  $\text{AgA}$  and the presence of water vapour during the reductive step. It has become known since that steam treatment of MA-zeolite at high temperature can lead to pore closure [14]. Furthermore, water vapour produced thermodynamically less favourable conditions for hydrogen release than vacuum or an inert gas atmosphere.

For utilization and storage of solar energy in chemical form Ag-zeolites seem to be promising but still far from a practical applicability. The endothermic conversion of the  $\text{Ag}_n^0/\text{ZOH}$  at  $873 \text{ K}$  and vacuum into  $\text{H}_2$  and  $\text{Ag}^+\text{ZO}^-$  is an unacceptable step, even if the nonactinic radiation  $\lambda > 720 \text{ nm}$  ( $\sim 50\%$  of the solar power density) is captured by parabolic collectors and used for generating  $600^\circ\text{C}$ . The overall energy yield factor is probably close to zero or negative. On the other hand, by partition of water cleavage into two half cycles the tiny free enthalpy expenditure for  $\text{O}_2/\text{H}_2$ -separation is already provided for. If successful, metals supported by zeolites and functioning as heterogeneous photocatalysts are among the most practical solutions for a photochemical solar energy reactor.

Our aim is the discovery and utilization of the mechanism of image forming and fading under illumination at ambient temperature in a silver- or possibly less noble metal-zeolite/water system. The argument at the start of our early experiments with  $\text{Ag}^+$ -zeolites (February 1973) was as follows: Water cleavage with the photon energy available with sunlight at ground level is barely possible with one photochemical primary step ( $n = 1$ ) at  $\bar{\omega} \simeq 20 \text{ kK}$  ( $\eta = 1$ ), since  $\bar{\omega} \geq$

$\Delta G^0/n\eta$  [kK];  $\Delta G^0 = 237.2 \text{ kJ/Mol} = 19.9 \text{ kK}$  for  $\text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \text{H}_2 (g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g)$  at 298 K,  $n$  number of Einsteins/Mol,  $\eta$  fraction of photon-energy at  $\bar{\omega}_{\min}$  which is transformed into chemical free enthalpy. A realistic process has  $\eta \simeq 0.7$ , for which a single photon within the sun's surface radiation has not enough energy, so that two photochemical steps are required. Now  $\bar{\omega}_{\min} \simeq 10 \text{ kK}$ ,  $\lambda_{\max} \simeq 1000 \text{ nm}$ . Since water does not absorb in the visible, nor at  $1 \mu$ , sensitization is necessary with complex mechanisms and hence loss factors. An  $\eta \gtrsim 0.4$  is reasonable and with  $n = 2$   $\bar{\omega} \geq 12.4 \text{ kK}$ ,  $\lambda_{\max} = 800 \text{ nm}$ . Incidentally, this estimate is realistic, since the green plant photosynthesis needs an overall potential difference of  $\Delta E^0 = 1.28 \text{ V}$  against  $\Delta E^0 = 1.23 \text{ V}$  for water photolysis, hence both processes have similar boundary conditions. Nature uses two photochemical steps and spectral sensitization to make use of the best part of the sun's visible spectrum, thus corroborating our conclusion. Now, a two photon sensitized process requires a quantum storage device and a quantum transfer agent. In analogy to the latent image centre of silver photography, which is a quantum storage device [15], we chose silver zeolites. The neutral or positively charged silver clusters  $\text{Ag}_n^m$  ( $m < n$ ) formed therein during light exposure are supposed to play three essential parts: 1) Oscillators for light absorption; 2) quantum storers by chemical reaction:  $\text{Ag}_n^m \rightarrow \text{Ag}_n^{m-1}$  or  $\text{Ag}_{n-1}^0 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_n^+$ ; 3) spontaneous or light assisted reductants of the proton zeolite generated by light absorption.

$\text{AgA}$  is yellow to ochre, depending on treatment. From the 12  $\text{Ag}^+$ -ions of the unit cell 8  $\text{Ag}^+$  are located in hydrated  $\text{AgA}$  near the centre of the  $\text{O}^{2-}$ -6-rings on the 3-fold axes inside the large  $\alpha$ -cage, site I. The remaining 4  $\text{Ag}^+$ -ions are associated with water molecules and the  $\text{O}^{2-}$  near the 8-ring-openings of the  $\alpha$ -cage, site II [16].  $\alpha$ - and  $\beta$ -cages contain 24 water molecules/unit cell if fully hydrated. Both types of silver ions are partly coordinated to frame-oxygens, partly to water molecules. This is not unlike wet  $\text{Ag}_2\text{O}$  ("AgOH") which is brown, light sensitive and performs the same photochemistry, i.e.  $\text{O}_2$ -evolution and formation of  $\text{Ag}^0$ -particles under irradiation. However, the silver formed in this system is not capable of  $\text{H}_2$ -production, because the redox potential  $\text{Ag}^+ (\text{aq})/\text{Ag} (s)$  is unfavourable for reoxidation of  $\text{Ag} [0]$  and reduction of water. This process is, however, possible with molecularly dispersed silver  $\text{Ag}_n^m$  with  $n$  probably  $\lesssim 6$ , hence the choice of zeolitic " $\text{Ag}_2\text{O}$ ", where the reduced silver is, hopefully, prevented from agglomeration by the rigid pore structure. The standard redox potential of  $\text{Ag}^+ (\text{aq})/\text{Ag}^0 (\text{aq})$  between silver ion and hydrated silver atom is  $E^0 = -1.8 \text{ V}$ , if the free hydration enthalpy of  $\text{Ag}^0$  is neglected [17]. For silver clusters  $\text{Ag}_n^0 (\text{aq})$  we assume a more or less monotonous  $E^0(n)$ -curve [18] which approaches asymptotically the bulk metal value  $E^0(\infty) = +0.8 \text{ V}$  for  $\text{Ag}^+ (\text{aq})/\text{Ag} (s)$ . Unless the interactions of silver ions and silver clusters

with the zeolite lattice are very different from those with water, we expect spontaneous hydrogen evolution from ZOH at small  $n$  and ambient temperature. This is favoured by a large proton activity  $a_{\text{H}^+}$ . The hydrogen zeolite ZOH becomes strongly acidic at a temperature where  $a_{\text{H}^+}$  is no longer quenched by adsorbed water ( $> 350^\circ\text{C}$ ).

Neither the experiments of ref. [4] nor our own seem to confirm these arguments except for the last remark (no measurements of  $\text{H}_2$ -evolution at ambient temperature during irradiation has so far been made, however).  $\text{H}_2$ -evolution becomes exergonic only at  $T \gtrsim 873 \text{ K}$ . Many speculations can be given for this "misbehaviour", e.g. the existence of an  $\text{H}_2$ -"overvoltage" or the known fact of metal diffusion out of the pores and formation of macroscopic silver on the surface of the crystallites [19]. We believe that the experimental conditions have not yet created well matched redox pairs. It seems that the pure silver system is lopsided in favour of the oxydative half cycle, hence the difficulty in  $\text{H}_2$ -recovery. A less noble metal is probably better suited.

In order to identify possible experimental degrees of freedom, the sequence of events for photocatalytic water-splitting over Ag-zeolites (to stick to this example) is sketched as follows:  $\text{AgZ}$  (Z stands for A, X or Y zeolites) if once dried at  $\sim 100^\circ\text{C}$  becomes yellow-red to ochre. It absorbs a photon from the visible into a (collective) charge-transfer transition [20]. The photoelectron is trapped by  $\text{Ag}^+$  forming  $\text{Ag}^0$  and the hole by the cage anions (see below).  $\text{Ag}^0$  is a short lived intermediate [17]. It is according to Slater's rules very large  $r \simeq 3.5 \text{ \AA}$ , and because of repulsion by the frame  $\text{O}^{2-}$  it moves out from site I into the  $\alpha$ -cage where electronic interaction with nearby  $\text{Ag}^+$ -ions leads to delocalization and stabilization against recombination [21]. This  $\text{Ag}_n^{n-1}$  ( $n \leq 8$ ) serves as an improved resonant oscillator – the system darkens under illumination – for capturing a second photon at the same site, forming  $\text{Ag}_n^{n-2}$  a.s.o. Meanwhile the captured holes on the negatively charged cage wall form "Lewis-sites" which are short lived, because they are transformed by water into "Brønsted-sites" ZOH and perhaps peroxy-type ligands ZOOH [22]. After accumulation of 4 holes in the same or nearby cage,  $\text{O}_2$  is released (dispersed silver is a catalyst for  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition). The growing electron population in the  $\text{Ag}_n^m$ -cluster does not prevent further charge transfer transitions but it leads to a bathochromic shift of the LUMO-HOMO difference of the cluster from the ultraviolet (for the  ${}^3\text{D}_3 4d^9s \leftarrow {}^1\text{S}_0 4d^{10}$  transition of the free  $\text{Ag}^+$  at 39 kK) into the visible. At some stage the cluster becomes, therefore, photochemically active as a *reductant*, forcing electrons from its excited state (LUMO) onto ZOH and forming  $\text{H}_2$ . Gradually all the silver accessible to radiation will thus be converted into a photocatalyst. The silver clusters most probably form a system of two redox pairs  $\text{Ag}_n^m/\text{Ag}_n^{m-1}$

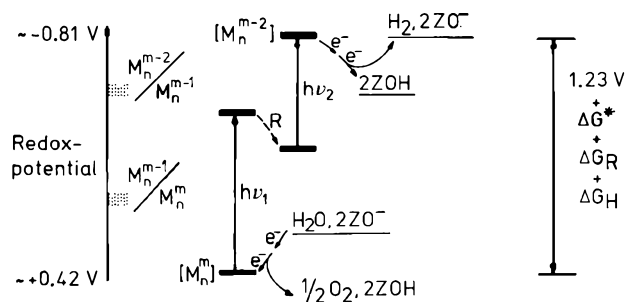


Fig. 1: Photocatalytic cleavage of water driven by two photons of visible light as proposed for metal zeolites  $M^+ZO^-$ .  $M_n^m$  are small metalatom-clusters with charge  $m < n$ .  $R$  is the relaxation (and  $\Delta G_R$  the corresponding free enthalpy) of the excited  $M_n^{m-1}$  within the zeolite cage and electron transfer from the first to the second photosystem.  $\Delta G^*$  is the sum of free enthalpy contributions caused by the change in standard states of  $H_2O(l)$ ,  $H_2(g)$ ,  $O_2(g)$  to the adsorbed state on the zeolite (known).  $\Delta G_H$  is the free enthalpy contribution for nucleation and desorption of  $O_2$  and  $H_2$  gas. The hypothetical redox pairs on the left would be matched pairs to the underlined redox-reactants and simultaneously oscillators for light absorption.

and  $Ag_n^{m-1}/Ag_n^{m-2}$  connected by several processes as depicted on fig. 1. They should match the  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  system and its intermediates. This model realizes the postulates: There are two types of oscillators, the charge-transfer  $Ag^+ \xleftarrow{e^-} O_2^-$  and the "homogeneous"  $Ag_n^{m-1*} \xleftarrow{h\nu} Ag_n^{m-1}$  types, quantum storage by the two consecutive excitation steps and the spontaneous reductant  $Ag_n^{m-2} + 2ZOH \rightarrow Ag_n^m + H_2 + 2ZO^-$ . Matching the redox pairs, preventing the clusters from agglomeration to bulk metal, and improving the catalytic properties for  $O_2$ - and  $H_2$ -release (overtoltage reduction) are problems now under study in this laboratory.

#### Acknowledgements

We should like to thank several students for experiments and measurements with Ag-zeolites: *H. P. Härri, J. Köppel, K. Neuenchwander, and Barbara Sulzberger*; Dr. *G. Calzaferri, A. Herrmann* and *F. Felix* supervised some of the students and helped with measurements and advice; *A. Herrmann* measured the ESR-spectra in the laboratory of Prof. *A. v. Zelewsky*, Fribourg, whom we thank for the kind hospitality. We are grateful to CIBA-GEIGY Photochemie at Marly (Dr. *W. Deuschel*, Mr. *J. Müller*) for samples of photographic sensitizing dyes and for the measurement of the spectral emissivity of the lamps used.

#### References

- 1 *E. E. Loening* and *G. C. Farnell*: The Photogr. Journal 92B (1952) 188.
- 2 Unpublished results of E. S. (1972).
- 3 *S. Leutwyler*: Sensibilisierung der Wasserphotolyse in einigen anorganischen Systemen, Lizentiatsarbeit, Bern, Sommer 1973; *E. Schumacher* and *S. Leutwyler*, 3. Symposium of the Swiss Society for Solar Energy, Zürich, 1.12.1975, Conference Abstracts p. 141-151.
- 4 *P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven* and *H. K. Beyer*: J. C. S. Chem. Comm. 1977, 128.
- 5 *K. Tsutsumi* and *H. Takahashi*: Bull. Chem. Soc. Japan 45 (1972) 2332.
- 6 *H. Beyer, P. A. Jacobs* and *J. B. Uytterhoeven*: J. C. S. Faraday I, 72 (1976) 674.
- 7 *J. Texter, D. H. Strome, R. G. Herman* and *H. Klier*: J. Phys. Chem. 81 (1977) 333.
- 8 See *Umbreit, Burris, Stauffer* and *Burgess*: Manometric Techniques, Minneapolis 1957, p. 79-83. We should like to thank Prof. *K. Erismann*, Institute for Plant Physiology, Univ. of Bern, for allowing us to use his equipment and laboratory space.
- 9 *E. E. Wegner* and *A. W. Adamson*: J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 394.
- 10 *G. Heyne*: Z. analyt. Chem. 70 (1927) 179.
- 11 *E. Baur* and *A. Rebmann*: Helv. chim. acta 4 (1921) 16; *H. Metzner*: Hoppe-Seyler's Z. f. Physiol. Chem. 349 (1968) 1586, D. P. 1809611; *H. Metzner* and *K. Fischer*: Progr. Photosynth. Res. 2 (1969) 1027.
- 12 See ref. [15] and the *H. W. Vogel* Symposium, Bordeaux 1973.
- 13 Most mass spectrometers have a high  $m/e = 2$  background. Only measurements with internal standards are reliable, e. g.  $D_2$  or He. A number of  $H_2/D_2$  or  $H_2/He$  mixtures have to be used for calibration. The measured  $m/e$  ratios have to be extrapolated to zero time of the sample because of the large discrimination introduced by preferential pumping of  $H_2$  under molecular flow. Already some solar energy work has been marred by mass-spectrometric  $H_2^-$  measurement, e. g. *Sprintschnik* et al.: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 2337, which is a non-reproducible experiment, see *Sprintschnik* et al.: ibid. 99 (1977) 4947.
- 14 *D. W. Breck*: Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, end of 1974, p. 490 ff (unpublished work by *D. W. Breck*, Union Carbide Corp.).
- 15 E. g. *C. E. K. Mees* and *T. H. James*: The Theory of the photographic process, N. Y. 1966.
- 16 See book ref. [14].
- 17 *A. Henglein*: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81 (1977) 556 and private comm.
- 18 For  $Na_x$  clusters  $x \leq 14$ ,  $K_x$   $x \leq 8$ , see *A. Herrmann, E. Schumacher*, and *L. Wöste*: J. Chem. Phys., submitted.
- 19 E. g. *E. Czárán, K.-H. Schnabel* and *M. Selenina*: Z. anorg. allg. Chem. 410 (1974) 225; for Pt-supported on Y-zeolite, and ref. [6] for AgY.
- 20 The transitions responsible for the AgA colour are not well specified. Localized excitations of  $Ag^+$  or  $O_2^-$  are far removed in the UV. Hence the colour must come from either some slightly delocalized nonstoichiometry caused by a small electron excess on the  $Ag^+$ -content (caused by thermal reduction of the extremely active  $Ag^+$  particles) or from the interaction of  $Ag^+$  with the  $O_2^-$ -frame. In both variants the colour is a collective phenomenon as known in many oxides, sulfides etc.
- 21 compare the clusters  $Na_4^{3+}$ ,  $Na_6^{5+}$  observed by ESR-spectra in partially reduced NaY by *J. A. Rabo, C. L. Angell, P. H. Kasai* and *V. Schomaker*: Disc. Farad. Soc. 41 (1966) 328; furthermore: *J. A. Rabo*: ed. Zeolite Chemistry and Catalysis, Am. Chem. Soc. 1976, chapt. 6 and chapt. 10.
- 22 We are intentionally vague about this point. Presently the acid-base properties of zeolites are much in debate and one school denies the clear-cut distinction between Lewis- and Brønsted-sites. There is, however, experimental proof, that "decationized" zeolites can be very strong electrophiles, so strong that they become oxidants. Decationized X-zeolite e. g. oxidizes ferrocen to ferrocenium-ion (unpublished experiments with *W. Heinzelmann* (1964) and *F. Berdat* (1973)). Whether peroxo-groups or free radical states of the frame are responsible has not been clarified. The literature is mystic about these points, because too much industrial know-how seems to be at stake; see: *J. J. Fripiat, A. Léonard* and *J. B. Uytterhoeven*: J. Phys. Chem. 69 (1965) 3274 and books ref. [14] and ref. [21].

# Vortragsreferate

## Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

89. Jahresversammlung vom 16./17. September 1977 in Schaffhausen

### Hauptvorträge

Dr. C. G. vom Bruck (Unilever Forschungsgesellschaft mbH, Hamburg)

#### Die Wechselwirkung zwischen Lebensmittel und Verpackung und deren Auswirkung auf die europäische Verpackungsgesetzgebung

Die derzeit gültigen Verpackungsrichtlinien in Deutschland werden mit den vorgeschlagenen EG-Kunststoff-Richtlinien für Bedarfsgegenstände verglichen. Die Vor- und Nachteile werden hervorgehoben, insbesondere bezüglich der Praktikabilität des neuen Vorschlags und der erwarteten Kosten für die Industrie. Weiter werden die Möglichkeiten der Teilung der Verantwortung zwischen den beteiligten Industrien in jedem System behandelt. Ein Gesetz wird folgende 3 Gebiete regeln:

1. ausreichender Schutz des Lebensmittels, das verderben kann durch Bruch der Verpackung infolge der Einwirkungen von Lebensmittelbestandteilen auf das Verpackungsmaterial während Transport und Lagerung. Beispiele hierfür sind die Versprödung oder das Auftreten von Spannungsrissen bei PS im Kontakt mit fettenden Lebensmitteln.
2. Das Verpackungsmaterial darf das Lebensmittel weder geschmacklich noch geruchlich beeinträchtigen.
3. Die Migration von Verpackungsbestandteilen in das Lebensmittel soll möglichst gering sein und muss gesundheitlich unbedenklich sein.

Der letzte Punkt wird ausführlicher behandelt unter besonderer Berücksichtigung der derzeit (empfohlenen) Simulanten für fettende Lebensmittel und eines Tests für die Charakterisierung von fetthaltendem Lebensmittel. Abschliessend werden folgende Grundtypen des Migrationsverhaltens diskutiert:

1. Praktisch keine Migration in das Lebensmittel wird beobachtet bei dem System PVC/Zinn-Stabilisator/Sonnenblumenöl, das durch einen extrem niedrigen Diffusionskoeffizienten des Stabilisators im PVC und durch eine sehr geringe Wechselwirkung zwischen dem Fett und dem PVC charakterisiert ist.
2. Messbare Diffusion eines Verpackungsbestandteils, die durch den Kontakt des Verpackungsmaterials mit dem Lebensmittel nicht beeinflusst wird. Ein Beispiel hierfür ist das Verhalten von Vinylchlorid in PVC.
3. Das System PVC/Zinn-Stabilisator, wo das Anquellen des VC durch mittelkettige Triglyceride zu einem Anstieg des Diffusionskoeffizienten des Stabilisators im PVC führt.

Darüber hinaus werden noch verschiedene Methoden für die Bestimmung des Gesamtmigrats in fettende Lebensmittel diskutiert. Autoreferat

Dr. K. Strackenbrock (Entwicklungsabteilung Verfahrenstechnik und Verpackung, CPC Europa, 8240 Thayngen)

#### Beispiele produktbezogener Optimierung von Lebensmittelverpackungen

Der Aufwand für das Verpacken von Lebensmitteln ist abhängig von der jeweiligen Verarbeitungsstufe und der vorgesehenen Vermarktungsart. Die Verpackung muss sicherstellen, dass das Lebensmittel bis zur Weiterverarbeitung oder endgültigem Verbrauch qualitativ unverändert bleibt. Produktverluste oder Qualitätsminderungen werden durch die Auswahl der optimalen Verarbeitungstechnologie und durch die optimale Packstoffauswahl begrenzt. Bei richtiger Einschätzung der zu erwartenden Umwelteinflüsse auf die Verpackung während der Distribution und La-

gerung und ausreichender Kenntnis der lebensmittel-spezifischen kritischen Produktkennzahlen ist es möglich, die optimale Verpackung für die vorgesehene Vermarktungsart zu erarbeiten. An einigen ausgewählten Lebensmitteln wird gezeigt, wie in der Praxis produktkonforme Packungen entwickelt werden.

Kritische Produktparameter und Richtlinien für eine praxisgerechte Lagerprüfung von verpackten Lebensmitteln werden diskutiert. Autoreferat

### Kurzvorträge

R. Almonti (Nestec, Case Postale 88, 1814 La Tour-de-Peilz)

#### Mesure de la perméabilité à l'O<sub>2</sub> sur matériau à plat et taux d'oxygène résiduel dans un emballage

Le dosage de l'oxygène est une mesure essentielle en relation avec la durée de conservation des aliments. En particulier, la connaissance de la teneur en oxygène de l'espace de tête d'un emballage et de la perméabilité d'un matériau à plat permet, entre autres, de prévoir cette durée de conservation.

Le principe des différentes méthodes de mesure avec leur limite de détection, leur reproductibilité est mentionné, de même que les avantages et inconvénients des appareils utilisés dans le laboratoire «Développement Emballages» Nestec. Autoréfé

Ch. Schlatter (Institut für Toxikologie der ETH und der Universität Zürich, 8603 Schwerzenbach)

#### Beurteilung der Toxikologie von Lebensmittelverpackungen

In Deutschland und Holland bestehen seit Jahren Listen, in welchen diejenigen erlaubten Zusammensetzungen von Kunststoff-Verpackungsmaterialien aufgeführt sind, die nicht zu einer unzulässigen Migration einzelner Bestandteile führen. Auch in einer Arbeitsgruppe des Europarates werden diese Probleme behandelt. Basis für die Zulassung ist die Ermittlung des sog. PADI (Packaging Acceptable Daily Intake). Meist genügt dazu eine Verabreichung der Prüfsubstanz an Ratten während 90 Tagen verbunden mit hämatologischen, klinisch-chemischen, medizinischen und histopathologischen Untersuchungen. Für die weitaus meisten Stoffe liegen die Werte zwischen 0,02 - > 1 mg/kg KG. Lediglich bei den stark kumulierenden Schwermetallen oder den krebserzeugenden Stoffen muss die maximale Migration sehr viel geringer sein. Wegen der beträchtlichen Schwermetallaufnahme aus andern Quellen sollten in der täglichen Nahrung nicht mehr als etwa 20 µg Blei und 3 µg Cadmium aus dem Verpackungsmaterial stammen.

Verdächtig auf eine krebserzeugende Wirkung sind vorwiegend Monomere, da diese naturgemäss sehr reaktiven Verbindungen sich oft auch an die Nukleinsäure im Zellkern binden können und so Anlass zu einer malignen Entartung der Zelle geben können. In Untersuchungen am Versuchstier konnte eine solche Aktivität bisher bei den Monomeren Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Akrylonitril und Epichlorhydrin nachgewiesen werden. Die zur Tumorauslösung notwendigen, während langer Zeit verabreichten Dosen lagen zwischen 10 und 200 mg/kg KG. Beim Menschen ist die tägliche Aufnahme aus Verpackungsmaterial höchstwahrscheinlich mehr als 100000 mal geringer. Bei solchen minimsten Gehalten ist das Krebsrisiko verschwindend klein oder sogar völlig fehlend. Monostyrol hat sich bisher nicht als karzinogen erwiesen. Autoreferat

*B. Nyfeler und A.L. Prabucki* (Institut für Tierproduktion, ETH Zürich, 8092 Zürich)

#### Zur Messung des Wasserbindungsvermögens von Schweinefleisch

Zur Bestimmung des Wasserbindungsvermögens (WBV) von DFD-, Normal- und PSE-Schweinefleisch wurde dessen Einfluss auf die Hitzestabilität von Brühwurstbräten untersucht. Die Brätherstellung erfolgte in einem Laborkutter mit *M. longissimus dorsi*, Nitratsalz sowie variierenden Schüttungs- und Rücken-speckmengen. Der Wasserverlust beim Erhitzen wurde nach einer Zentrifugiermethode bestimmt. Die daraus berechnete Menge des im Brät gebundenen Wassers hängt nicht nur vom WBV des Fleisches, sondern auch von der Rezeptur ab. Autoreferat

*J.-Cl. Landry, F. Cupelin und S. Hadjipetrou* (Institut d'Hygiène, Case Postale 109, 1211 Genève 4)

#### Dosage en «flow continu» du fluor. Comparaison de méthodes colorimétriques et potentiométriques

Le contrôle des retombées de fluor émis par les usines d'aluminium au moyen de capteurs solides imprégnés par du silicate de sodium est utilisé avec succès depuis de nombreuses années. Nous avons développé une méthode permettant le dosage en continu des fluorures retenus par ces capteurs.

Les fluorures sont désorbés dans de l'eau puis dosés par spectrophotométrie du complexe fluorure-lanthane-alizarine-3-méthylamine-N,N-diacétique acide à 630 nm, en milieu tampon de pH 4,6.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration en lanthane de  $2,0 \cdot 10^{-3}$  M et de  $2,2 \cdot 10^{-3}$  M d'alizarine. Après homogénéisation, les solutions sont chauffées à 65°C afin d'augmenter la solubilité du complexe lanthane-alizarine en excès. Un premier circuit permet de mesurer des concentrations de 0,5 à 10 µg/ml de fluorure. Au delà, la réponse n'est plus linéaire. Un second circuit en série reprend une fraction de l'échantillon à la sortie de la première cellule du photomètre pour la diluer. Il permet d'établir une droite d'étalonnage pour des concentrations de fluorure comprises entre 5 et 60 µg/ml.

Afin de vérifier les résultats obtenus par analyse colorimétrique en «flow continu», une méthode de dosage en «flow continu» par potentiométrie au moyen d'une électrode sélective au fluor a été mise au point.

Pour diminuer le temps de réponse de l'électrode sélective, par conséquent pour augmenter la cadence des mesures, l'influence de divers cations complexant les fluorures adsorbés sur le cristal a été étudiée. L'effet optimum est obtenu par une solution de  $\text{Be}^{2+}$ , 0,1 M. Une double arrivée sur l'électrode ainsi qu'un circuit retardateur permet le rinçage du cristal directement après le passage de l'échantillon et avant le rinçage à l'eau.

La corrélation entre les deux méthodes s'est avérée excellente. Autoréférent

*F. Schur, P. Anderegg und H. Pfenninger* (Versuchsstation Schweiz. Brauereien, 8059 Zürich)

#### Serologischer Nachweis einer Mitverwendung von Mais oder Reis bei der Bierherstellung

Zum Nachweis der Mitverwendung von Rohfrucht wie Mais oder Reis für die Bierherstellung wurden 59 verschiedene, meist ausländische Biere zum einen mittels klassischer Methoden auf ihre Gehalte an Gesamtstickstoff, Phosphat, Prolin sowie Calcium und andererseits mit Hilfe immunologischer Tests untersucht. Wie die Resultate zeigen, geben vor allem die Gesamtstickstoff- und Phosphatwerte, zum Teil auch die Prolingehalte, wertvolle Indikationen zur Unterscheidung von Vollmalz- und Rohfruchtbieren. Einen sicheren Beweis für eine Malzsurrrogation liefert jedoch nur das serologische Verfahren. Sein Prinzip und die einzelnen Arbeitsschritte werden eingehend beschrieben. Oft können sich die Immunologie und die klassische Analytik gut ergänzen, speziell in den Fällen, wo man zur Bierbereitung

Raffinationsprodukte von Cerealien, z.B. Stärke- oder Glucose-Sirup oder gar Zucker, einsetzte, was serologisch nicht nachzuweisen ist. Autoreferat

*J. Konsinka und A.L. Prabucki* (Institut für Tierproduktion, ETH Zürich, 8092 Zürich)

#### Raumisomere Alkensäuren in teilhydriertem Sonnenblumenöl

Der Verlauf des Auftretens raumisomerer Mono- und Dien-säuren bei der selektiven Hydrierung von Sonnenblumenöl wurde unter variierenden Reaktionsbedingungen untersucht. Es zeigte sich, dass der Einfluss der Hydrierdauer und der Hydriertemperatur auf das Auftreten raumisomerer Alkensäuren grösser war als der des Hydrierdrucks. Der Anteil der raumisomeren Diene war in teilhydriertem Fett unter allen Versuchsbedingungen relativ niedrig. Autoreferat

*J.-Cl. Landry und J. Dennemont* (Institut d'Hygiène, Case Postale 109, 1211 Genève 4)

#### Quantitative analysis of hydrocarbons in sewage sludge from waste water purification stations

Different methods have been used for the analysis of hydrocarbons. Of the well known techniques for quantitative determination, namely, gravimetric, spectroscopic and gas chromatographic we have chosen the latter as it possesses a number of features that make it attractive: small samples of the order of a few grams are sufficient for analysis and the incorporation of an internal standard allows one to calculate the percentage recovery of hydrocarbons after each analysis.

Also the shape of the chromatograms can prove to be very useful in chromatographic analysis. Indeed a careful examination of our chromatograms showed that mostly each water purification station has a typical "fingerprint" chromatogram. Most important, however, is not this recognition but the fact that any departure from this "fingerprint" could indicate an illegal discharge of petroleum oils, or any other pollutant for that matter, to sewers.

Sludge samples vary enormously in their water content ranging from 40 to over 95% of water. The common practice using samples of high water content has been a direct extraction on a large volume of the sample, usually 500 to 1000 ml. With samples having high solid content, on the other hand, the Soxhlet extraction is preferred. We have in our method avoided the classical Soxhlet extraction step and have performed hydrolysis directly on the sludge samples irrespective of their solid content.

Following hydrolysis comes the usual clean up procedure by column chromatography and, after concentration, analysis by gas chromatography.

Working with 10 gram samples under these conditions we find that it is possible to obtain a percentage recovery of, greater than, 95% of hydrocarbons. The use of an internal standard is an excellent control on the efficiency of the extractions. A number of chromatograms are shown illustrating the technique and demonstrating the advantage of this gas chromatographic technique. Summarized by the author

*J.O. Bosset* (Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, 3097 Liebefeld)

#### Nouvelle cellule destinée à la détermination par photométrie de réflexion (méthode tristimulus) de la couleur d'échantillons opaques liquides, pâteux, granuleux ou pulvérulents. Exemples d'application à quelques produits laitiers

Bien qu'utilisée couramment pour le contrôle de la qualité de divers produits alimentaires [1], cette méthode d'analyse des couleurs n'a pratiquement jamais été employée pour celui de produits laitiers. Ces derniers font aujourd'hui encore l'objet d'évaluations purement visuelles. Les buts des essais entrepris

Echantillon	Valeurs initiales	Traitement		$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$
Lait entier frais, cru	$L = 93,7$ $a = - 2,3$ $b = + 14,8$	Homogénéisation sans traitement thermique particulier	à 50 bars	+ 1,3	+ 0,3	- 1,7
			à 200 bars	+ 1,8	+ 0,3	- 2,2
			à 400 bars	+ 2,1	+ 0,3	- 2,5
Lait entier frais, cru	$L = 93,7$ $a = - 2,3$ $b = + 14,8$	Traitement thermique sans homogénéisation particulière	Pasteurisation (92 °C; 20 s)	+ 1,0	- 0,8	+ 0,2
			UHT direct (150 °C; 2,4 s)	+ 2,8	- 0,7	- 1,0
			UHT indirect (141 °C; 15 s)	+ 2,7	- 1,4	+ 0,3
Lait entier homogénéisé	$L = 95,5$ $a = - 2,0$ $b = 12,6$	Traitement thermique avec homogénéisation constante à 200 bars	Pasteurisation (92 °C; 20 s)	+ 1,0	- 0,6	+ 0,6
			UHT direct (150 °C; 2,4 s)	+ 1,4	- 0,8	+ 0,5
			UHT indirect (141 °C; 15 s)	+ 2,0	- 1,1	+ 0,7
Lait écrémé non homogénéisé	$L = 92,8$ $a = - 5,8$ $b = + 11,8$	Homogénéisation sans traitement thermique particulier	à 50 bars	+ 0,2	+ 0,2	0,0
			à 100 bars	+ 0,2	+ 0,2	0,0
			à 200 bars	+ 0,2	+ 0,2	0,0
Lait homogénéisé UHT indirect (141 °C; 15 s)	$L = 97,5$ $a = - 3,1$ $b = + 10,0$	Stockage en Tetrabrik à 25 °C	pendant 7 jours	- 1,1	+ 0,2	- 0,3
			pendant 14 jours	- 0,7	+ 0,1	+ 0,2
			pendant 28 jours	- 0,7	- 0,3	+ 0,4

sont d'étudier les possibilités d'application – éventuellement d'adaptation – de cette nouvelle méthode aux principaux produits laitiers industriels et de déterminer l'influence de quelques traitements technologiques usuels.

Les déterminations ont été effectuées au moyen d'un photomètre à réflexion Hunterlab D 25 D-2 équipé d'une tête de mesure du type A\*. Une cellule de mesure démontable a été développée à cette occasion pour l'analyse des échantillons peu compacts (liquides, pâteux, granuleux ou pulvérulents) [2]. La lecture des résultats a été faite dans le système  $L, a, b$ , proposé par Hunter ( $L$  = luminance;  $a$  = composante vert-rouge;  $b$  = composante bleu-jaune). La préparation des échantillons dépend de leur nature. Les produits liquides (lait de consommation, lait concentré, crèmes, etc.) sont mesurés à température ambiante au moyen de la cellule proposée. Les produits pâteux sont préalablement liquéfiés (yoghourts par brassage, après élimination d'éventuels grains de fruits; beurres et glaces après ramollissement). Pour déterminer l'influence de la granulométrie sur  $L, a$  et  $b$ , l'une des poudres de lait a été analysée par fractions après tamisage; les autres ont été mesurées comme mélanges. Les fromages à pâte dure et mi-dure [3] sont eux aussi mesurés directement, mais à environ 17 °C et sans cellule (le problème majeur est celui que pose le prélèvement d'un échantillon représentatif et homogène).

L'étude de l'influence de l'homogénéisation, des traitements thermiques et du stockage a été réalisée avec du lait. Très sommairement, le tableau annexe indique quelques valeurs et variations de  $L, a, b$  mesurées. Vu le nombre et la diversité des produits testés, les résultats obtenus feront l'objet d'une publication ultérieure plus détaillée [4].

Les résultats obtenus sont concluants. La précision des mesures est excellente: les écarts observés pour  $L, a$  et  $b$  lors de mesures répétées ne dépassent pas 0,1 unités de couleur. L'exactitude dépend de la qualité des standards fournis avec le photomètre. La méthode est plus sensible qu'une estimation visuelle: on peut distinguer par exemple des laits qui ont subi des homogénéisations ou/et des traitements thermiques différents. La stabilité de l'appareil est telle que deux calibrations par jour suffisent. Etant en outre d'exécution simple et rapide, cette méthode devrait satisfaire pleinement aux exigences d'un contrôle objectif de la qualité du lait et des produits laitiers. Autoréfé

\* Hunter Associates Laboratory Inc., Fairfax, Virginia 22030, USA

#### Littérature

- 1 F.J. Francis and F.M. Clydesdale: Food Colorimetry, Theory and applications. The AVI Publ. Comp. Inc. (1975).

- 2 J. O. Bosset et K. Misteli: Trav. chim. aliment. hyg. (à paraître).
- 3 J. O. Bosset, M. Rüegg et B. Blanc: Schweiz. Milchw. Forsch. 6 (1977) 1-6.
- 4 J. O. Bosset, E. Flückiger et B. Blanc: Trav. chim. aliment. hyg. (à paraître).

T. Stijve, G. Philipposian et J. M. Diserens, Nestec, 1814 La Tour-de-Peilz

#### Dosage de faibles concentrations de sélénium dans différents substrats par chromatographie en phase gazeuse

Der Autor schlägt eine Methode vor zur Bestimmung von Selen in verschiedenen Substraten. Diese werden hierzu mineralisiert, entweder durch Verbrennung im Sauerstoff nach Schöniger, oder durch Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und anschließender Veraschung unter Zusatz von Magnesiumnitrat. Anschliessend wird das Selen in vierwertige Form gebracht und, durch Behandlung mit 1,2-Diamino-4-Brombenzol in salzsaurem Milieu, in 5-Brompiäzselonol übergeführt, welches schliesslich gaschromatographisch bestimmt wird (Elektronen-Einfang-Detektor). Mittels dieser Methode wurden in vom National Bureau of Standards (USA) gelieferten Substraten die bescheinigten Selengehalte wiedergefunden. Wegen der Zuverlässigkeit und Einfachheit kann die Methode für Routineanalysen empfohlen werden. Zusammenfassung

Dr. Peter Kohler (Kantonales Laboratorium, Kapuzinerstrasse 9, 4500 Solothurn)

#### Enzymatische Triglyceridbestimmung in Weichkäse – eine Schnellmethode zur Fettbestimmung in Milchprodukten

Eine enzymatische Methode zur Bestimmung der Triglyceride in Weichkäse wird beschrieben.

Der aus der Verseifung mit äthanolischer KOH resultierende Glycerinanteil wird enzymatisch ermittelt. Der Streubereich beträgt  $\pm 0,5-0,6$  bei einer Wiederfindung von 98-100%. Die erarbeiteten Resultate werden auf Grund eines Ringversuches bestätigt.

Dank der grossen Zeitersparnis im Vergleich zur gravimetrischen Fettbestimmung eignet sich die vorgeschlagene Methode gut zur Routinekontrolle. Autoreferat

## Société Vaudoise des Sciences Naturelles

June 15, 1977

Prof. William Paul Purcell\*

(Ecole de Pharmacie, Université de Lausanne)

### The Design of Molecules for Biology: Atomic Architecture

#### Introduction

The evolution of Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) from the period before the turn of the century [1] until its conception in 1956 [2] and rather dramatic birth in 1964 [3,4] has been reviewed in the literature [5]. Its rapid growth is punctuated with certain major developments which, arbitrarily, may be subdivided into techniques concerned with QSAR models, series design, and data handling.

#### QSAR Models

The current permutation of the linear free-energy related model originally proposed by Hansch is the most often used approach to QSAR [6]. It may be represented by eq. 1 which

$$\log 1/C = a (\text{lipophilic parameters}) + b (\text{electronic parameters}) + c (\text{steric parameters}) + d \quad (1)$$

demonstrates the partitioning of the physicochemical factors affecting biological activity. It is tacitly understood that there is not a sharp, well-defined border separating these parameters. For example, polarity (electronic property) certainly plays a role in lipophilicity. In eq. 1,  $C$  is the concentration of molecule necessary to give a defined response and  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and  $d$  are constants (coefficients), specific for a given series and activity, determined by regression analyses.

The *Free-Wilson* model [4] or, more conveniently, the modified Free-Wilson method [7], eq. 2, partitions the group contributions

$$\log 1/C = \sum G_i X_i + k \quad (2)$$

into constant "packages" of partial activities and provides a quantitative ranking of substituent group contribution without any physicochemical meaning. In eq. 2,  $G_i$  is the activity contribution of group  $i$  and  $X_i$  is 1 if the group  $G_i$  is present and 0 if it is absent.

*Darvas* applied a well-known maximizing technique, the sequential simplex method, as a tool to map the multi-dimensional system of biological activity and any number of physicochemical properties [8]. By selecting three or more starting compounds, one can project the physicochemical properties of a target molecule which should have optimum activity. Then the technique is repeated as synthesis and testing provide feedback.

*Kubinyi* has compared the *Hansch* and *Free-Wilson* models [9], used a mixed *Hansch/Free-Wilson* approach [10], and proposed a new "bilinear" model [11], eq. 3.

$$\log 1/C = a \log P - b \log (\beta \cdot P + 1) + c \quad (3)$$

In eq. 3  $P$  is the partition coefficient,  $a$ ,  $b$  and  $c$  are coefficients determined from linear multiple regression analysis, and  $\beta$  is a non-linear term from stepwise iteration. He cites extraordinarily good fit for 57 data sets of biological activity values in homologous series [12].

#### Series design

*Craig* suggested that cross-correlations among physicochemical parameters should be avoided by selecting derivatives having a wide range of values for the physicochemical parameters [13]. In a plot of electronic parameters ( $\sigma$ , for example) against lipophilic parameters ( $\pi$ , for example), one should choose derivatives lying in all four quadrants if possible rather than along any straight line relationship or clustered in a small zone.

Along the same line of reasoning, *Hansch* and *Unger*, proposed that cluster analysis be used as an aid in the selection of substituents in series design [14]. Using the approach that the clusters should be formed using minimum Euclidian distances between the points in a parameter space, a useful list of substituent groups was generated according to the number of derivatives one might wish to synthesize and test. By selecting a substituent group from each cluster, one has a series with the desired wide spread of physicochemical parameters and builds in, at the beginning, the possibility for meaningful QSAR analysis.

Similarly, *Wootton* and co-workers presented a rational method for the selection of substituents to be introduced into a benzenoid ring system of a biologically active compound in order to explore a defined physicochemical parameter space [15]. The idea is to generate a series of compounds having a well-spread set of minimally correlated physicochemical parameter values. This series could then lead to a more reliable QSAR analysis.

*Topliss* introduced a non-mathematical operational scheme for analog synthesis in drug design [16]. The method includes a stepwise selection for synthesis of new analogs of an active lead compound which is designed to maximize the chances of synthesizing the most potent compounds in the series as early as possible. The scheme has been discussed and illustrated with examples but suffers from the disadvantage of forcing one to wait for the biological test results before proceeding through the scheme or "tree" of substituent groups [17]. The method is based on a yes-no result with a branching decision with each derivative. To overcome this disadvantage of turn-around time with biological activity results, *Topliss* has proposed selecting an initial small group of compounds and ordering them according to potency. The potency order in the group is then compared to the tabulated potency order calculated for various parameter dependencies relating to hydrophobic, electronic, and steric effects. From this activity pattern comparison, the likely operative parameters can be deduced and a new substituent selection can be made for the synthesis of potentially more potent analogs [18].

#### Data handling

One of the objectives in molecular design is to be able to handle large amounts of structure-activity data in a way in which one could selectively apply QSAR. Huge data banks have already been assembled and computer searching techniques are operational for some of them. *Cammarata* and *Menon* have written a nice discussion with important references of the most widely-used method, pattern recognition, for such data handling [19]. Coding molecular structural features and biological activities, searching and sorting the data, and identifying particular pharmacophoric patterns of substitution in relation to a specified biological effect were discussed. They suggest factor analysis as a technique to arrive at structure-activity relationships and show the flow of "multivariate analysis" as: data organization  $\rightarrow$  factor analysis  $\rightarrow$  classification analysis  $\rightarrow$  discriminate analysis  $\rightarrow$  correlation analysis.

#### Other techniques

A non-computer approach to structure-activity studies has been reported by *Santora* and *Auyang* [20]. It employs the *Fibonacci* search technique earlier applied to structure-activity data by *Bustard* [21]. The major claim for the method is that it will allow one to find the most active analog in a small, predetermined number of steps. Some retrospective examples were given which demonstrate that, if the method had been used, one would have arrived at the most active compound in the series synthesizing fewer compounds. *Demming* points out, however, that the *Fibonacci* search is applicable only to response surfaces that increase smoothly toward the optimum from both sides and that the search will fail on response surfaces on which there is superimposed noise [22].

#### Conclusion

In summary, one needs to consider each series individually and to apply QSAR techniques rather openly while, at the same time,

\* On sabbatical leave from the Drug Design Division, University of Tennessee Center for the Health Sciences, Memphis, Tennessee 38163, USA.

maintaining an awareness that the methods are simply *tools* used in an augmenting way to aid us in our search for molecules with specific, desired biological activities. All methods are recommended whenever possible and the predictions can only be as good as, never better than, the measurements and parameters used as input.

#### Acknowledgements

The author would like to thank the Zyma Foundation for a grant award for the Advancement of Medical and Biological Sciences, the University of Lausanne for the appointment of professeur invité and for office, library, and computer facilities, and the NIH for a Fogarty Senior International Research Fellowship (1 F06 TW 00030-01 A1). Summarized by the author

#### References

- 1 *A. Crum-Brown and T. Frazer*: Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 25 (1868-1869) 151 + 693.
- 2 *T. C. Bruice, N. Kharasch and R. J. Winzler*: Arch. Biochem. Biophys., 62 (1956) 305.
- 3 *C. Hansch and T. Fujita*: J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 1616.
- 4 *S. M. Free and J. W. Wilson*: J. Med. Chem., 7 (1964) 395.
- 5 *W. P. Purcell, G. E. Bass and J. M. Clayton*: "Strategy of Drug Design: a Molecular Guide to Biological Activity", John Wiley, New York, 1973.
- 6 *C. Hansch*: in Drug Design, vol. I, edited by *E. J. Ariëns*: Academic Press, New York, 1970, p. 271.
- 7 *T. Fujita and T. Ban*: J. Med. Chem., 14 (1971) 148.
- 8 *F. Darvas*: J. Med. Chem., 17 (1974) 799.
- 9 *H. Kubinyi and O. H. Kehrhahn*: J. Med. Chem., 19 (1976) 578.
- 10 *H. Kubinyi*: J. Med. Chem., 19 (1976) 587.
- 11 *H. Kubinyi*: Arneim.-Forsch. (Drug Res.), 26 (1976) 1991.
- 12 *H. Kubinyi*: J. Med. Chem., 20 (1977) 625.
- 13 *P. N. Craig*: J. Med. Chem., 14 (1971) 680.
- 14 *C. Hansch, S. H. Unger and A. B. Forsythe*: J. Med. Chem., 16 (1973) 1217.
- 15 *R. Wootton, R. Cranfield, G. C. Sheppey and P. J. Goodford*: J. Med. Chem., 18 (1975) 607.
- 16 *J. G. Topliss*: J. Med. Chem., 15 (1972) 1006.
- 17 *J. G. Topliss and Y. C. Martin*: in Drug Design, vol. V, edited by *E. J. Ariëns*: Academic Press, New York, 1974, p. 1.
- 18 *J. G. Topliss*: J. Med. Chem., 20 (1977) 463.
- 19 *A. Cammarata and G. K. Menon*: J. Med. Chem., 19 (1976) 739.
- 20 *N. J. Santora and K. Auyang*: J. Med. Chem., 18 (1975) 959.
- 21 *T. M. Bustard*: J. Med. Chem., 17 (1974) 777.
- 22 *S. N. Deming*: J. Med. Chem., 19 (1976) 977.

### Chemische Gesellschaft Zürich

29. Juni 1977

*Th. J. de Boer* (University of Amsterdam, Laboratory for Organic Chemistry, Nieuwe Achtergracht 129, Amsterdam)

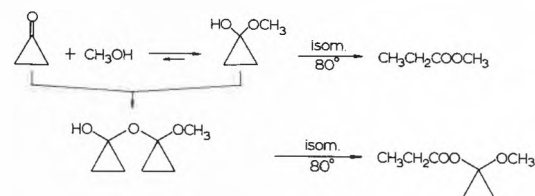
#### Under the Influence of Small Rings

Ten years ago cyclopropanone was synthesized and isolated for the first time in the author's laboratory [1] and by *Turro* [2] at Columbia University, in both cases from diazomethane and an excess of ketene. To day this is still the one and only preparative route towards the (unsubstituted) smallest homologue in the series of alicyclic ketones [3].

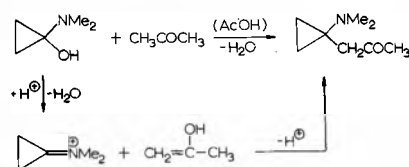
Cyclopropanone contains an extremely reactive carbonyl group and shows in this and many other respects far more resemblance with ketene than with cyclobutanone. It is so reactive that storage is only possible at liquid air temperatures for a few days. At ordinary temperatures it relieves ring-strain by reacting extremely rapidly with a variety of common nucleophiles and electrophiles:  $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $RNH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $AcOH$ ,  $HN_3$ ,  $HCl$ . In all

cases the adducts contain a hydroxyl group, and under the influence of the cyclopropyl ring this attains not only the properties of an alicyclic alcohol but also of a (homo)-enol. Consequently such adducts are of special theoretical and practical interest. The lecture reviews a decade of research in this area in the author's laboratory.

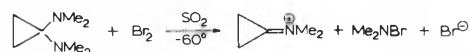
Particular attention was given to the relatively stable methyl hemiacetal of cyclopropanone, which requires heating to  $80^\circ$  before isomerising to propionic ester [4].



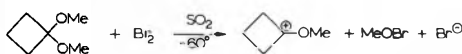
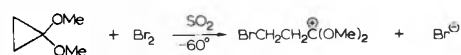
The vertical arrow illustrates the tendency of cyclopropanone to undergo polymerisation, which becomes particularly strong when only traces of water or alcohols are present. In this respect cyclopropanone resembles formaldehyde. The analogy is further expressed in Mannich type condensations with secondary amines [5].



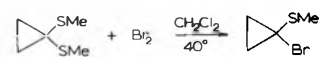
The intermediate iminium ion can conveniently be observed in NMR by reacting the bis-dimethylamino compound with methyl-fluorosulphonate or with bromine [6].



The oxygen analogue of this ion has never been observed. For instance with bromine the acetal of cyclopropanone merely undergoes ring fission and in contrast with other acetals, methyl hypobromide is not formed [7].



The dithioacetal of cyclopropanone gives neither of these reactions in liquid  $SO_2$  but undergoes substitution at higher temperatures [8].

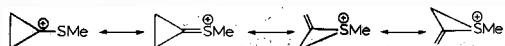


Similar products can also be obtained by first (mono)-methylating the thioacetal with  $MeOSO_2F$ , and then treating the sulfonium salt with a variety of nucleophiles.

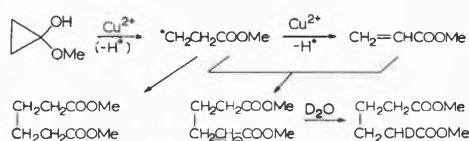


Kinetically such reactions are first order (in the sulfonium salt) and this explains why even a weak nucleophile such as  $F^-$  can

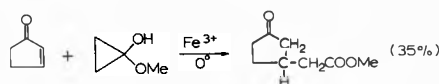
be introduced [8]. The intermediate sulphur-stabilised cation can not be observed in NMR or by other spectroscopic techniques.



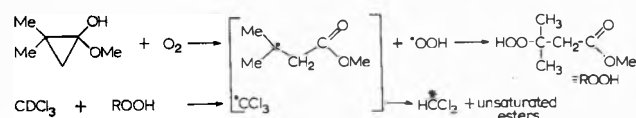
Considering the well known difficulties normally encountered in substitutions at cyclopropyl carbon, a half opened cyclopropyl ring, not necessarily planar [9], has been proposed by *Schöllkopf* [10]. The behaviour of cyclopropanone hemiacetal as a kind of (homo-)enol is most conspicuous in oxidative processes. When treated with metal ions ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ) under mild conditions ( $0^\circ$ ), oxidation takes place to adipic ester via a mechanism involving the  $\beta$ -propionate radical  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$  as supported by direct observation in ESR [11] and capture as nitroxide. Under no circumstances did we detect cyclopropyloxy radicals, from which one might expect a priori that they undergo extremely rapid ring opening. The high yield of adipic ester (80 to 90%) can not be explained by simple radical dimerisations, but involves redox processes outlined in the overall reaction scheme [12].



When the oxidation is carried out in  $\text{D}_2\text{O}$ , deuterated and undeuterated adipic acid are formed in a ratio 4 : 1, reflecting the greater importance of the indirect route [12]. Added unsaturated ketones can also trap the propionate radical, in competition with acrylic ester [13].

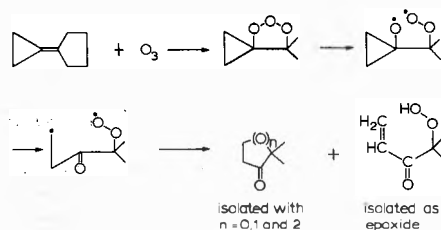


Furthermore the ease of oxidation of cyclopropanone hemiacetals is obvious from reaction with molecular oxygen. This is a particularly rapid process if the ring contains two methyl groups, so much so that in (deuterated) chloroform mere shaking of the NMR tube produces CIDNP effects by the introduction of traces of air ( $\text{CHCl}_3$  emission peak) [14].

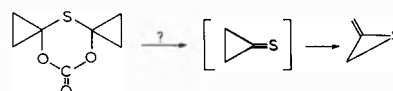
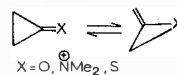


Strong CIDNP effects are also observed in the unsaturated esters if *t*-butyl peroxalate is used as the oxidising agent. These reactions reveal the participation of  $\text{DCCl}_2\cdot$  and (substituted) propionate radicals in pairs, as illustrated by a 1 : 1 : 1 emission triplet due to  $\text{CHDCl}_2$  [14].

All these reactions illustrate the weakness of the OH bond, and a sensitivity towards oxidations as found in enols and phenols [15]. These findings have led to a study of ozonides derived from cyclopropylidenes. As expected, the O—O bond next to a cyclopropyl ring is easily ruptured, and all products can be explained accordingly [16].



Cyclopropanes with an exocyclic C=X double bond are isomers of three-membered heterocycles with an exocyclic C=C bond.



In practice cyclopropanone does not undergo such a valence-isomerisation to allene oxide, but (*t*-butyl-substituted) allene oxides have been found to rearrange [17].

Similarly we have found that *N,N*-dimethyl-methylenaziridinium ion rearranges at  $100^\circ$  to the isomeric cyclopropaniminium ion [18]. With sulphur the situation is reversed: the allene episulphide seems more stable than thiocyclopropanone; as judged from preliminary pyrolysis experiments [19].

Summarized by the author

#### Literature

- 1 *S. E. Schaafsma, H. Steinberg and Th. J. de Boer*: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 85 (1966) 1170.
- 2 *N. J. Turro and W. B. Hammond*: J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 3672.
- 3 For various ring-substituted cyclopropanones special routes have been devised. Cf. reviews on cyclopropanone chemistry: *N. J. Turro*: Acc. Chem. Res. 2 (1969) 25; *H. H. Wassermann, G. M. Clark and P. C. Turley*: Fortsch. Chem. Forsch. 47 (1974) 73.
- 4 *S. E. Schaafsma*: Thesis, University of Amsterdam 1968.
- 5 *W. J. M. van Tilborg, G. Dooyewaard, H. Steinberg and Th. J. de Boer*: Tetrahedron Lett. 1972, 1677; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 93 (1974) 290.
- 6 *E. Jongejan, W. J. M. van Tilborg, Ch. H. V. Dusseau, H. Steinberg and Th. J. de Boer*: Tetrahedron Lett. 1972, 2359.
- 7 *Ch. H. V. Dusseau, S. E. Schaafsma and Th. J. de Boer*: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 89 (1970) 535.
- 8 *R. Jorritsma*: Forthcoming Thesis, University of Amsterdam.
- 9 *W. J. M. van Tilborg, H. Steinberg and Th. J. de Boer*: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 93 (1974) 303.
- 10 *U. Schöllkopf, E. Ruban, P. Tonne and K. Riedel*: Tetrahedron Lett. 1970, 5077.
- 11 *S. E. Schaafsma, H. Steinberg and Th. J. de Boer*: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 85 (1966) 70.
- 12 *S. E. Schaafsma, E. J. F. Molenaar, H. Steinberg and Th. J. de Boer*: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 86 (1967) 1301.
- 13 *S. E. Schaafsma, R. Jorritsma, H. Steinberg and Th. J. de Boer*: Tetrahedron Lett. 1973, 827.
- 14 *B. H. Bakker, G. J. A. Schilder, Th. Reints Bok, H. Steinberg and Th. J. de Boer*: Tetrahedron 29 (1973) 93.
- 15 Methyl- and arylcyclopropanone derivatives: *B. H. Bakker, H. Steinberg and Th. J. de Boer*: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 95 (1976) 274; with *Th. Reints Bok*: ibid. 96 (1977) 31.
- 16 *C. J. M. van den Heuvel*: Forthcoming Thesis, University of Amsterdam.

- 17 R. L. Camp and F. D. Greene: J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 7349;  
 J. K. Crandall, W. H. Machleder and M. J. Thomas: J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 7347.
- 18 E. Jongejan: Thesis, University of Amsterdam 1976.
- 19 Unpublished results in collaboration with E. Jongejan, Th. S. V. Buys and H. Steinberg.

### Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

3. November 1977

Prof. Dr. Karl Hauße (Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen, 3400 Göttingen/BR Deutschland)

#### Triboelektrische Effekte an Zinkoxid

Während photoelektrischer Messungen an  $\text{Li}_2\text{O}$ -dotierten  $\text{ZnO}$ -Einkristallen wurde beobachtet, dass eine frisch mechanisch polierte (0001)- bzw. (000 $\bar{1}$ )-Oberfläche eine positive bzw. negative Aufladung von etwa + 50 bzw. - 50 Volt zeigte. Diese triboelektrische Aufladung war im Dunkeln in etwa 8 min abgeklungen. Sie liess sich aber in etwa 1 sec bei Einstrahlung von Licht (370–385 nm) entladen. Wird eine frisch polierte Fläche nach Abklingen des triboelektrischen Effektes mit Licht einer Wellenlänge zwischen 395 und 420 nm bestrahlt, so tritt je nach Polarität der Fläche eine Spannungsspitze bis zu  $\pm 15$  Volt auf, die nach etwa 5 sec wieder verschwunden ist. Dieser merkwürdige und unerwartete Effekt kann auch noch nach einer 24stündigen Lagerung des Kristalls im Dunkeln beobachtet werden. Hier erreichen die Spannungsspitzen allerdings nur noch Werte zwischen 2 und 3 Volt. Dieser Effekt wurde von uns anfangs als tribophotoelektrischer Effekt bezeichnet [1]. An undotierten  $\text{ZnO}$ - und anderen Kristallen, wie z. B.  $\text{ZnS}$  und  $\text{TiO}_2$ , wurde er nicht beobachtet. Beide Effekte sind nicht nachweisbar, wenn nach dem mechanischen Polieren der Kristall noch chemisch poliert wird. Bemerkenswert ist der Befund, dass entgegen der *Cohenschen* Regel am gleichen Kristall unabhängig von dem reibenden Medium, ob Glas oder Folie oder Katzenfell, die (0001)-Fläche ( $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen-Besetzung) positiv und die (000 $\bar{1}$ )-Fläche ( $\text{O}^{2-}$ -Ionen-Besetzung) negativ aufgeladen wird. Die gleichen Aufladungszeichen treten beim sogenannten tribophotoelektrischen Effekt

(besser: photoelektrischer Speichereffekt) ebenfalls auf, der allerdings an Flächen längs der *c*-Achse (= [0100]) nicht beobachtet wird. Zusammenfassend lässt sich an Hand der vorliegenden experimentellen Ergebnisse feststellen, dass die triboelektrische Aufladung – ob positiv oder negativ – durch Einstrahlung von Licht ins Grundgitter von  $\text{ZnO}$ , d. h.  $\leq 380$  nm, rasch verschwindet, ohne dass eine Spannungsspitze, die den photoelektrischen Speichereffekt kennzeichnet, auftritt. Wird hingegen Licht von längerer Wellenlänge (400–425 nm) – auch nach vorheriger kurzweiliger Belichtung – eingestrahlt, so tritt die für den photoelektrischen Speichereffekt charakteristische Spannungsspitze auf, ohne dass die Geschwindigkeit des Dunkelabfalls der triboelektrischen Aufladung merklich erhöht wird. Die Zeitkonstante des Dunkelabfalls ist von derselben Grössenordnung wie die des Dunkelabfalls nach einer Hochspannungs-Coronaaufladung. Es wurde nun ein vorher nicht polierter Kristall unter einer negativ operierenden Coronaentladung aufgeladen und nach Abschalten der Corona zu verschiedenen Zeiten (nach 2 bis 20 sec) mit Licht über ein Filter (370–410 nm) bestrahlt. Wie man aus dem Verlauf der Kurven entnehmen kann, wird das Oberflächenpotential bei Belichtung erst einmal negativer, bevor der sonst übliche Spannungsabfall eintritt. Unter diesen experimentellen Bedingungen lädt sich die schon negativ geladene Oberfläche des Kristalls vorübergehend noch negativer auf, bevor sie entladen wird. Erstaunlich ist das Ausmass des Spannungsanstiegs, der fast 30 Volt beträgt. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse wurde dieser Effekt besser als photoelektrischer Speichereffekt bezeichnet, der offensichtlich immer dann beobachtet wird, wenn man Elektronen mit genügender Energie – sei es durch einen triboelektrischen Effekt oder durch eine Hochspannungs-Coronaentladung – dem  $\text{Li}_2\text{O}$ -dotierten Kristall anbietet, die dann im Kristall nahe der Oberfläche eingefangen werden. Für ihre Befreiung ist Licht der Wellenlänge zwischen 395 und 420 nm notwendig, das erstens genügend tief in den Kristall eindringen kann, wo sich die Einfangstellen für Elektronen befinden, und zweitens eine genügende Energie besitzt, um die Elektronen in Freiheit zu setzen.

Autoreferat

#### Literatur

- 1 K. Hauße und A. Meyer Laack: phys. stat. sol. (a) 34 145 (1976).

# Praxis, Technik

## Gesellschaft Deutscher Chemiker

17. Hauptversammlung

12. bis 16. September 1977, München

Gegen 1200 Wissenschaftler nahmen an der Jahrestagung der GDCh teil. München war während dieser Zeit richtig überlaufen, fand doch zu gleicher Zeit (vor dem Oktoberfest) eine grosse Brauereimesse statt, und nicht alle Chemiker waren über die ihnen angebotene Unterkunft begeistert.

In rund dreihundert Vorträgen wurde über den neuesten Stand der Chemie berichtet. Die Grundlagenforschung kam ebenso zu Wort wie die Forschung, die sich der Lösung höchst praktischer Probleme widmet, etwa der medikamentösen Rheumabehandlung, der Lebensmittelüberwachung, dem Gewässerschutz und der Wasseraufbereitung, und besonders aktuell der heissen Frage der zweckmässigsten Behandlung radioaktiver Abfälle aus Kernreaktoren und Wiederaufbereitungsanlagen.

Die 18 Sektionen des Kongresses bearbeiteten Themen aus folgenden Gebieten:

Anorganische Chemie

Organische Chemie

Physikalische Chemie

Biochemie

Technische Chemie

Theoretische Chemie

Analytische Chemie

Anstrichstoffe und Pigmente

Chemieunterricht

Festkörperchemie

Freiberufliche Chemiker

Geschichte der Chemie

Gewerblicher Rechtsschutz

Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie

Makromolekulare Chemie

Medizinische Chemie

Nuklearchemie

Wasserchemie

Immer wieder sind Gesellschaften und Institutionen, welche die Chemie vertreten, bestrebt, die Chemie, ihre Forschung und die Auswirkung auf die Lebensqualität des Menschen dem Laien in unverfälschter Form nahezubringen.

«Forschung und Öffentlichkeit» lautete denn auch das Thema, das sich Professor *Maier-Leibnitz*, der Präsident der Deutschen Forschungsgemeinschaft, für seinen Festvortrag gestellt hat.

Aber auch gegen eine Abwertung der Grundlagenforschung in der öffentlichen Meinung wandte sich der Präsident der GDCh, Prof. Dr. *O. Glemser*, Göttingen.

Nur erfolgreiche Arbeit in der Grundlagenforschung vermittelt den tiefen Einblick in die Wissenschaft und das wissenschaftliche Leben, den die Lehre an der Hochschule erfordert.

Grundlagenforschung befasst sich in ihrer reinsten Form mit der Erweiterung des Wissens auf wenig oder ungenügend erforschten Gebieten; ihre Triebkraft kann durchaus auch wissenschaftliche Neugierde sein.

Die Angewandte Forschung bemüht sich demgegenüber um die Lösung klar definierter technischer, chemischer oder analytischer Aufgaben mit einer ganz konkreten Zielsetzung. Häufig schaffen Ergebnisse der Grundlagenforschung die Voraussetzung für die Lösung solcher Aufgaben. Politiker, aber oft auch junge Wissenschaftler und Studenten, die eine stärkere Zuwendung der Hochschule zur Angewandten Forschung fordern, übersehen diese Zusammenhänge.

Weder Grundlagenforschung noch Angewandte Forschung treffen wir häufig in reiner Form an: Die meisten Forschungsvorhaben besitzen Komponenten von beiden.

Als wichtig für die Grundlagenforschung bezeichnete Glemser den Konsensus der Gemeinschaft der Wissenschaftler, die auf dem jeweiligen Fachgebiet arbeiten, über die Ziele der Forschung und die Bewertung ihrer Resultate. Damit wird Grundlagenforschung zum Selektionsmechanismus für die Erneuerung der Hochschule.

Prof. Glemser meldete zugleich Zweifel an, ob die von ihm skizzierten Prinzipien angesichts der in eineinhalb Jahrzehnten um das Vielfache gewachsenen Zahl der Hochschullehrer noch funktioniere, ob, wie er wörtlich sagte, «... alle Hinzugekommenen an den strengen Massstäben gemessen werden dürfen, die eine Lebensstellung als Lehrer und Forscher zusammen mit dem auf Lebenszeit garantierten Zugang zu Forschungsmitteln gewähren». Es sei deshalb auch zweifelhaft, ob die Gesellschaft im gleichen Mass Geld in die Grundlagenforschung investieren solle, wie die Zahl der Forscher gestiegen sei.

«Pflicht der angesehenen und erprobten Wissenschaftler» nannte es der Präsident der GDCh, darauf zu achten, dass Forschung, die sich auf wohlbekannten Wegen bewegt und gut etablierte Methoden anwendet, nicht unter dem Etikett «Grundlagenforschung» läuft, obwohl sie den strengen Massstäben in bezug auf das Innovationspotential und die Kreativität nicht genügt. In der Praxis wird diese Forschung nach Ansicht des deutschen Hochschullehrers so lange schwer zu ver-

wirklichen sein, wie die geltenden Gesetze und Verordnungen allen Hochschullehrern freie Wahl ihrer Forschungsobjekte und den Zugang zu entsprechenden Forschungsmitteln sichern.

Nachfolgend geben wir hier die Zusammenfassung der Plenarvorträge wieder, soweit sie uns zur Verfügung standen.

### Die chemische Forschung im Spannungsfeld von Rohstoff-, Energie- und Umweltproblemen

Die chemische Forschung hat in der Vergangenheit die Voraussetzungen für das Entstehen chemischer Industrien geschaffen und damit wesentlich zur Sicherung menschlicher Bedürfnisse wie Ernährung, Kleidung, Gesundheit, Wohnung und Kommunikation beigetragen. Ohne Chemie ist das heutige Leben nicht mehr denkbar.

Gegenwärtig sieht sich die chemische Forschung im Spannungsfeld von Energie-, Umwelt- und Rohstoffproblemen. Zur Sicherung des Erreichten muss sie rasch reagieren und Problemlösungen auch für kommende Generationen finden.

Im Vortrag soll der Versuch unternommen werden, die Aufgaben, die sich der chemischen Forschung in diesem Zusammenhang stellen, zu analysieren und Möglichkeiten zu ihrer Lösung aufzuzeigen.

Prof. Dr. H. Pommer, BASF Aktiengesellschaft, D-6700 Ludwigshafen

### Investigations on Polymeric Sulfur Nitride, (SN)<sub>x</sub>, and its Metallic Properties

The synthesis, structure and chemical and physical properties of polymeric sulfur nitride, (polythiazyl), (SN)<sub>x</sub>, will be reviewed with particular emphasis being placed on more recent developments. Monoclinic crystals of metallic (SN)<sub>x</sub> may be synthesized by the solid state polymerization of S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> either at room temperatures or at elevated temperatures. The monoclinic form may be converted to an orthorhombic form by mechanical shearing. When monoclinic (SN)<sub>x</sub> is heated at 145°C it depolymerizes to a gaseous, very reactive (NS)<sub>4</sub> species which re-polymerizes on room temperature glass or plastic substrates to give golden, metallic (SN)<sub>x</sub> films. Identical films may be deposited directly from S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> vapor which has been passed through a furnace at ca. 260°C. Golden crystals and films of (SN)<sub>x</sub> may also be deposited from S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> vapor when it is cooled in a sealed container from ca. 135°C to 100°C. The action of ultraviolet light on S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> vapor at room temperature results in the rapid deposition of golden films of (SN)<sub>x</sub> on the walls of the reaction vessel.

Crystals of (SN)<sub>x</sub> have a large conductivity at room temperature which shows the temperature dependence characteristic of metals, increasing rapidly with decreasing temperature. The crystals show unique properties when used as electrodes in the electrolysis of aqueous solutions of certain metal salts.

When (SN)<sub>x</sub> crystals or films are exposed to bromine vapor at room temperature they absorb bromine rapidly and are converted to a series of shiny, black metallic derivatives, the polythiazyl bromides, (SNBr<sub>y</sub>)<sub>x</sub>, (0.38 ≤ y ≤ 0.42), whose conductivity at room temperature is approximately an order of magnitude greater than that of (SN)<sub>x</sub>. The conductivity increases up to approximately 100 times on lowering the temperature to 4.2 K. A series of metallic, copper-colored bromides of composition approximately (SNBr<sub>0.25</sub>)<sub>x</sub> may be obtained by careful heating of (SNBr<sub>0.4</sub>)<sub>x</sub>. The polarized reflectance spectrum of (SNBr<sub>0.4</sub>)<sub>x</sub> shows that this polymer is more one-dimensional in its metallic

properties than (SN)<sub>x</sub>. Highly conducting brominated films may also be produced by subliming (SNBr<sub>0.4</sub>)<sub>x</sub> at ca. 140°C.

In a possibly somewhat similar type of reaction it is found that when films of the semiconductor, trans polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, are doped with bromine or iodine, their conductivity rapidly increases several orders of magnitude. The resulting silvery or dark films have room temperature conductivities greater than 1 ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

Prof. Dr. A. G. MacDiarmid, Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa 19174, USA

### Koordinativ ungesättigte Oberflächenverbindungen

Metallatome in Oxidoberflächen lassen sich als Komplexe (LIG)<sub>m</sub>M(lig)<sub>n</sub> formulieren, wobei die Symbole (LIG) den hochmolekularen Feststoff, (lig) die niedermolekularen «äusseren Liganden» und m bzw. n die jeweils betätigten Valenzen des Metalls repräsentieren. Ist M, wie in unseren Arbeiten, ein Oxidfremdes Metall, so liegen bei entsprechend niedriger Konzentration die einzelnen Komplexzentren topologisch und energetisch isoliert voneinander vor; sie bilden eine starr fixierte hochverdünnte Oberflächenverbindung.

Auf Unbeweglichkeit und Isolierung der Zentralatome M beruhen die typischen Eigenschaften der von uns untersuchten Systeme. Es lassen sich z. B. die äusseren Liganden unter Bildung von stabilen koordinativ ungesättigten Zentren entfernen; diese können dann mit einer fast beliebigen Vielfalt von Donatoren und Acceptoren (lig') in definierter Stöchiometrie umgesetzt werden. In einigen Fällen ist auch eine katalytische Reaktionsführung möglich (Redoxkatalyse, Polymerisation). Weiterhin lässt sich bei sehr fester Bindung der neuen Liganden an M die Gruppe M(lig')<sub>n</sub> vom Träger-Oxid abspalten; an Stelle von (LIG)<sub>m</sub> treten dann weitere niedermolekulare Substituenten, z. B. Solvensmoleküle, in den Komplex ein.

Die extreme Reaktionsfähigkeit der koordinativ ungesättigten Zentren führt dazu, dass – je nach der zufälligen Nachbarschaft von geeigneten Gruppen der Oberfläche selbst – bereits mit diesen eine mehr oder weniger ausgeprägte Absättigung erfolgt. In den realen Produkten liegt stets ein Ensemble verschieden ungesättigter und damit verschieden reaktiver Zentren vor (Populationsprofil). Die Bestimmung dieser Profile ist eine der charakteristischen Aufgaben der Oberflächenchemie.

Die erwähnte energetische Isolierung der Zentren äussert sich besonders eindrucksvoll im Auftreten von Chemilumineszenz bei der Umsetzung von koordinativ ungesättigten Oberflächenverbindungen mit Sauerstoff; bei UV-Einstrahlung wird entsprechend Relaxation unter Photolumineszenz beobachtet.

Prof. Dr. Hans-Ludwig Krauss, Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth

### Reaktive Polymere

Es sind viele Polymere bekannt, die an den Kettenenden oder entlang der Molekülketten funktionelle Gruppen tragen. Diese können in gleicher Weise reagieren wie die entsprechenden niedermolekularen Verbindungen, es treten aber auch als Folge von Polymer-Effekten andersartige Reaktionen ein.

Es werden einige Methoden zur Herstellung von reaktiven Polymeren geschildert sowie die Ziele, die man mit den Umsetzungen verfolgt (z. B. Modifizierung der Eigenschaften, Strukturaufklärung, Vernetzung, polymere Reagenzien). Reaktionen mit Polymeren können in der Bildung von kovalenten Bindungen, von heteropolaren Bindungen oder von Komplexen verschiedener Art bestehen. In allen Fällen sind Nachbargruppen-Effekte, Einflüsse der Konformation und der Taktizität zu beachten. Die Reaktionen können auch als Umsetzung zwischen zwei verschiedenen reaktiven Polymeren verlaufen und führen dann zur Vernetzung und Gelbildung. Es sind Reaktionen in homogener Lösung, im Gelzustand oder an festen Oberflächen möglich.

An einigen ausgewählten Beispielen aus der Literatur und aus eigenen Arbeiten werden die Besonderheiten reaktiver Polymere geschildert.

Prof. Dr. R. C. Schulz, Institut für Organische Chemie, Universität Mainz, D-6500 Mainz

### Chemie bei sehr hohen Drücken

Drücke bis zu 10 kbar bewirken vor allem Verdichtung der Materie und Verringerung von Molekelabständen. Zwischen 10 und 100 kbar können Molekelstrukturen verändert, Ionenbildung erreicht und innere Elektronenschalen aufgefüllt werden. Oberhalb von 100 kbar finden zunehmend Umlagerungen von Elektronenstrukturen statt. Charakteristische Beispiele aus allen drei Bereichen werden vorgestellt. – Im Druckbereich bis zu etwa 10 kbar erlaubt die Anwendung hoher Drücke bei erhöhten Temperaturen den überkritischen Zustand vieler, auch für die chemische Technik interessanter Stoffe zu erreichen. Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten überkritischer Zustände werden beschrieben. Als Beispiele dienen überkritische wässrige Lösungen und Mischungen, hydrothermale Lösungen der Geochemie, andere polare fluide Stoffe, Bedingungen der Hochdruck-Ethylen-Polymerisation sowie überkritische Salze und Metalle.

Prof. Dr. E. U. Frank, Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe, D-7500 Karlsruhe 1

### Die Farbstoffe des Fliegenpilzes, neues aus einem alten Kapitel der Naturstoffchemie

Aus der roten Huthaut des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria*) wurden durch kombinierte Chromatographie an Sephadex eine gelbe, sieben orangefarbene und eine violette Verbindung isoliert.

Die Konstitutionsermittlung erfolgte an nur kleinen Mengen dieser sehr empfindlichen Farbstoffe mit spektroskopischen Methoden und konnte bis auf Muscapurpurin durch biogeneseähnliche Synthesen bestätigt werden. Danach ist Muscaflavin, eine neue Dihydroacepinaminsäure. Alle anderen sind aus Betalamin-säure und je einer normalen oder ungewöhnlichen Aminosäure aufgebaut. Sie gehören somit zu den Betalainfarbstoffen, die in höheren Pflanzen weit verbreitet sind (z. B. Rote Bete).

Die Biogenese aller Farbstoffe kann vom Tyrosin abgeleitet werden und wird an Hand von bekannten Wegen des Tyrosinstoffwechsels in Pflanzen diskutiert.

Pilze verschiedener Herkunft und verwandte Arten werden in der Farbstoffzusammensetzung verglichen. Ein Chinonfarbstoff – wie

das früher für Fliegenpilze angegebene Muscaflavin – konnte jetzt nicht nachgewiesen werden.

Prof. Dr. H. Musso, Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe, D-7500 Karlsruhe 1

### Funktion und Kontrolle intrazellulärer Proteinase in Hefe

In Hefe sind bis jetzt 6 verschiedene intrazelluläre Proteinase nachgewiesen und teilweise charakterisiert worden: saure Proteinase A, neutrale Serinproteinase B, Carboxypeptidasen Y und S, Aminopeptidasen I und II. An der Kontrolle dieser Proteinase sind spezifische Inhibitoren beteiligt, die 1974 in unserem Laboratorium im Cytosol von Hefe nachgewiesen wurden: die Proteinase A hemmenden Isoinhibitoren I<sup>A</sup>2 und I<sup>A</sup>3 [1], die Proteinase B hemmenden Isoinhibitoren I<sup>B</sup>1 und I<sup>B</sup>2 [2], der die Carboxypeptidasen Y und S hemmende Inhibitor I<sup>C</sup> [3]. Molekulargewicht, Aminosäureanalyse, elektrische Mobilität, Assoziationskonstanten mit den Proteinase und einige weitere Daten über die 3 Klassen von inhibitorischen Proteinen werden mitgeteilt; ebenso die Primärstruktur des 74 Aminosäuren enthaltenden I<sup>B</sup>2. Die Verwendung von I<sup>A</sup> und I<sup>B</sup>, sowie insbesondere von durch Nitrierung modifiziertem I<sup>B</sup> zur Affinitätschromatographie der Proteinase A bzw. B, wird berichtet [4]. Die Beteiligung der Proteinase und Inhibitoren an der Regulation folgender physiologischer Prozesse wird diskutiert: Katabolitinaktivierung gewisser Enzyme [5], Übergang von der exponentiellen zur stationären Wachstumsphase, Synthese von Chitin, Sporenbildung [6].

#### Literatur

- 1 T. Saheki, Y. Matsuda and H. Holzer: Eur. J. Biochem. 47 (1974) 325–332.
- 2 H. Betz, H. Hinze and H. Holzer: J. Biol. Chem. 249 (1974) 4515–4521.
- 3 H. Matern, M. Hoffmann and H. Holzer: Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 71 (1974) 4874–4878.
- 4 P. Büning and H. Holzer: J. Biol. Chem., im Druck.
- 5 H. Holzer: Trends in Biochemical Sciences (TIBS) 1 (1976) 178–181.
- 6 H. Holzer, in: «Metabolic Interconversion of Enzymes 1975», (S. Shaltiel, ed.); Berlin Heidelberg 1976: Springer-Verlag, pp. 168–174.

Prof. Dr. Helmut Holzer, Biochemisches Institut der Universität Freiburg und Abteilung für Enzymchemie des Instituts für Biochemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, D-7800 Freiburg

## La spectroscopie au laser permet d'entendre les molécules

C. Webster \*

Depuis les premiers travaux réalisés au début des années 60, la technique du laser a progressé de façon considérable pour déboucher sur un vaste champ d'applications allant de la taille du diamant à la chirurgie de l'œil. En mettant à la disposition des chercheurs des sources lumineuses monochromatiques très intenses, le laser a bouleversé l'étude des molécules au cours des dix dernières années.

A l'Université de Bristol, le Professeur Richard Dixon et l'auteur avons travaillé à une nouvelle technique de

spectroscopie utilisant la détection opto-acoustique par laser (LOAD: Laser Opto-Acoustic Detection). Cette méthode, très riche de possibilités et en même temps expérimentalement très simple permet d'entendre «chanter» les gaz lorsqu'ils sont traversés par un faisceau laser.

### Des applications nombreuses

Les nouvelles applications de la technique LOAD sont nombreuses. On peut citer l'étude des propriétés structurales des solides, des liquides et des gaz, le contrôle de la pollution de l'atmosphère terrestre, l'utilisation

\* Christopher Webster, chercheur à la "School of Chemistry" de l'Université de Bristol, Grande-Bretagne.

des lasers en télécommunications, l'analyse du déroulement des réactions chimiques.

Grâce à sa sensibilité, la technique LOAD facilite aussi l'observation terrestre des très faibles absorptions, aidant ainsi à mieux comprendre les informations venues de l'espace.

Huit ans avant la mise au point le premier laser, *Alexander Graham Bell* découvrait l'effet opto-acoustique en focalisant les rayons solaires dans un tube contenant un gaz. En interrompant périodiquement le rayon, *Bell* put entendre distinctement l'émission d'une note de musique. La hauteur du son dépendait de la fréquence des interruptions, et son intensité dépendait à la fois de l'intensité de la source lumineuse et de la nature du gaz étudié.

Le système LOAD utilise un faisceau laser à colorants produisant une lumière monochromatique intense qui peut être accordée sur une fréquence allant du rouge au vert. Le faisceau, découpé par un disque à fentes en rotation, passe à travers une éprouvette contenant le gaz à étudier ainsi qu'à travers un microphone très sensible. On explore le spectre de fréquence et un signal sonore est perçu lorsque la longueur d'onde correspond à l'absorption du faisceau par le gaz.

#### Onde sonore

Normalement, les molécules gazeuses excitées perdent l'énergie lumineuse qu'elles ont absorbée en entrant en collision avec les parois de l'éprouvette et avec le diaphragme du microphone. Ainsi, lorsque le laser est accordé sur la longueur d'onde d'absorption du gaz, la pression augmente dans l'éprouvette pendant un court instant. Si le faisceau laser est découpé, les compressions et dépressions du gaz qui en résultent engendrent l'onde sonore perçue.

Un gaz donné absorbe les radiations à des fréquences ou à des longueurs d'onde caractéristiques. Il possède ainsi une véritable «carte d'identité» – son spectre d'absorption – qui permet de le reconnaître. En autorisant la mesure de ces fréquences avec une sensibilité bien supérieure à celle des méthodes classiques, la technique LOAD a été particulièrement appréciée pour détecter la présence des faibles concentrations de gaz exerçant une action polluante dans l'atmosphère. Les oxides d'azote dégagés par les plantes et par les fumées d'échappement des automobiles constituent des polluants particulièrement nocifs par leur contribution à la formation du «smog» si fréquent dans certaines grandes villes, comme par exemple Los Angeles aux USA. Répandus dans la stratosphère par les avions, on pense que ces oxides d'azote y détruisent en partie la couche d'ozone protectrice.

Les méthodes traditionnelles d'analyse par voie humide utilisées pour la détection des polluants présentent de nombreux inconvénients. Elles nécessitent des échantillons de gaz très importants, elles sont longues

et elles font appel à des techniques différentes pour chaque polluant.

#### Des tests dans la stratosphère

On a montré que le procédé LOAD permettait de détecter le dioxyde d'azote dans l'air à des concentrations inférieures à un cent-millionième. Le volume de l'échantillon d'air nécessaire est d'un centimètre cube et la mesure est rapide et sûre.

Des chercheurs aux USA ont confirmé les succès de la méthode LOAD dans ce domaine en effectuant récemment des expériences en ballon stratosphérique à 28 kilomètres d'altitude.

L'absorption de la lumière par les gaz polluants de l'atmosphère est faible uniquement parce que la concentration du gaz étudié est elle-même très faible. Compte tenu de leur structure moléculaire et de leur environnement, certains gaz, même présents à de fortes concentrations, ne peuvent absorber qu'une très faible fraction de la lumière incidente. Ils constituent ainsi une autre classe de gaz absorbants.



Fig. 1: Le laser ion-argon est utilisé pour créer des ondes sonores dans les gaz. En «écoutant» ces ondes sonores, les chercheurs de l'Université de Bristol sont capables de détecter et d'identifier rapidement des quantités infimes de gaz. Appelé «laser à détection opto-acoustique» (LOAD), cet instrument peut être utilisé pour la détection de gaz polluants dans l'atmosphère.

Comme l'observation sur terre de ces faibles transitions s'avère extrêmement difficile – et c'est ici que la technique LOAD est irremplaçable – on peut les observer facilement dans l'espace sous forme d'émission intenses.

### Perte d'énergie par collisions

Sur terre, les molécules qui ont reçu de l'énergie lumineuse perdent normalement cette énergie supplémentaire par étapes très courtes, lors de collisions avec d'autres molécules. Par contre, dans l'espace, les molécules sont soumises à des conditions physiques très différentes qui modifient leurs propriétés apparentes.

Dans une nébuleuse gazeuse par exemple, les densités extrêmement basses rendent les collisions très rares, celles-ci pouvant se produire à plusieurs jours d'intervalle. Par conséquent, les atomes excités ne peuvent qu'émettre une radiation et souvent d'une manière qui ne se produirait pas sur terre.

Les raies étranges constatées dans le spectre d'émission de la nébuleuse Orion furent ainsi à une époque attribuées à un nouvel élément, le Nébulium. Plus tard, des recherches poussées effectuées en laboratoire montrèrent que ces raies provenaient d'éléments connus, dans des états d'ionisation qui ne se rencontraient normalement pas en laboratoire.

### Des exemples remarquables

Parmi les exemples de ce phénomène il faut citer les émissions rouges, vertes et bleues de la nuit polaire

qui constituent des exemples particulièrement remarquables de changement apparent d'intensité de transition observés dans l'espace, comparés à ceux que l'on peut observer sur terre. En comparant les informations spectroscopiques extra-terrestres avec la «carte d'identité» spectrale réalisée sur terre, on peut déterminer la nature des substances présentes dans l'espace.

L'augmentation de sensibilité apportée par la méthode LOAD permet désormais d'observer à la surface de la terre des absorptions très faibles qui sans elle auraient été difficiles, voir impossibles, à observer.

La méthode LOAD de Bristol a été utilisée pour des études fondamentales concernant de petites molécules comme le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) et le thioformaldéhyde ( $\text{H}_2\text{CS}$ ). Les cas du thioformaldéhyde étaient particulièrement intéressants car il avait été établi en 1972 que cette molécule était présente dans l'espace interstellaire.

### Une grande souplesse d'utilisation

Le contrôle visuel du phénomène d'absorption était peu efficace pour deux raisons: la faible concentration et la probabilité de basse absorption. Nous estimons que notre système LOAD est un million de fois plus sensible que les méthodes classiques.

La grande souplesse de LOAD entraînera sans aucun doute la réalisation et la commercialisation rapides d'instruments, et ceci dans un avenir proche. Tout porte à croire que les années à venir seront plus fécondes dans ce domaine que le siècle qui vient de s'écouler depuis les premières expériences d'opto-acoustique.

### Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Die diesjährige Herbstversammlung der SCG fand im Rahmen der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft am 7. und 8. Oktober 1977 in den Neubauten der Chemischen Institute der Universität Bern statt.

Im geschäftlichen Teil unter dem Vorsitz des derzeitigen Präsidenten, Prof. P. Schindler, wurde für die kommende Amtsperiode als neuer Präsident Dr. J. Rutschmann und als neuer Vizepräsident Prof. E. Heilbronner gewählt. Als Beisitzer wurden Dr. K. Heusler, Dr. G. Ohloff und Prof. T. Gäumann und als Schatzmeister Dr. R. Neber für eine weitere Amtszeit wiedergewählt. Im Redaktionskomitee wurde Prof. E. Giovannini als Präsident

und Prof. E. Cherbuliez als Vizepräsident wiedergewählt. Als neuer Vizepräsident wurde Prof. Venanzi, als neues Mitglied des Komitees Prof. Hansen gewählt.

Die Frühjahrsversammlung der SCG findet am 14. April 1978 in Bern statt.

Im wissenschaftlichen Teil sprach Dr. H. Sigel, der Preisträger der SCG, über das Thema: «Zur Stabilität und Struktur von ternären Komplexen in Lösung». Daneben wurden in über 120 Kurzvorträgen, welche erstmals in fünf Parallelsitzungen abgehalten werden mussten, über neuere Forschungsergebnisse berichtet.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Generalversammlung und Wintertagung 1978

Samstag, 4. Februar 1978 in Muttenz

Wintertagung und Generalversammlung finden im Technikum beider Basel statt. Das Generalthema ist

### Umweltprobleme in der Chemischen Industrie

Es finden Vorträge und Besichtigungen 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

Prof. Dr. *Albert Renken*, 8, Champ-Fleuri, 1022 Chavannes/ Renens

Prof. Dr. *D. Seebach*, Laboratorium für organische Chemie, ETH-Zentrum, Universitätsstr. 16, 8092 Zürich

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

## Chronik

### Geburtstag



*A Monsieur le professeur Desimir Janjic à l'occasion de son 60ème anniversaire le 3 janvier 1978*

*Desimir Janjic* est né à Vares (dans l'actuelle Yougoslavie) mais possède la nationalité helvétique. En 1946, il a obtenu de diplôme d'ingénieur de l'Ecole d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble et en 1951 le doctorat ès sciences chimiques de l'Université de Genève avec la thèse «Etude de la décomposition des carbonates alcalins (sodium et potassium) et alcalino-terreux (calcium), en présence d'adjuvants tels que la silice, le méta-kaolin, la vapeur d'eau, la bauxite (seulement avec le carbonate de calcium)». 1952–1957, il était assistant au laboratoire de chimie physique (dirigé depuis 1954 par le Professeur *Susz*) et

devenu chef de travaux pratiques en 1957, privat-docent en 1959, chargé de cours pour l'enseignement des problèmes numériques de chimie en 1962, professeur associé en 1963 et professeur extraordinaire de chimie générale en 1966. Depuis mars 1970, il est un des cinq professeurs ordinaires de chimie physique à l'Université de Genève.

Ses quinze publications entre 1954 et 1967 traitent les propriétés spectroscopiques et physico-chimiques d'une variété de systèmes minéraux et organiques. Ces dernières années, il travaille avec la thermochimie à faible échelle, et avant tout des réactions cycliques, aussi bien en solution homogène (oxydation avec cérium [IV] et plusieurs étapes intermédiaires) qu'en cas de dissolution d'électrodes du nickel en acide nitrique fort. Il a obtenu des centaines de cycles répétées et des effets hystérétiques nouveaux. Son enseignement est concentré sur les problèmes fondamentaux de chimie physique classique. M. Janjic a beaucoup de sympathie pour son prochain, mais ne craint pas de se prononcer clairement, en particulier en faveur d'étudiants, assistants et chefs de travaux ayant des problèmes, et aussi pour maintenir le titre «ingénieur-chimiste» pour une des deux options de diplôme de chimie chez nous. La section de chimie serait moins colorée et vivante sans lui. CKJ

### Ehrungen

*Ruzicka-Preis 1977*. Der diesjährige Ruzicka-Preis für Chemie und die silberne Medaille wurden Dr. *Valentin Rautenstrauch*, Leiter eines Forschungslaboratoriums der Firma Firmenich S. A., Genf, verliehen. Die Ehrung wurde Dr. Rautenstrauch in Anerkennung seiner präparativen Arbeiten auf dem metall-organischen Gebiet zuerkannt.

### Ernennungen

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*. Prof. Dr. *Heinrich Zollinger* ist per Ende September 1977 als Rektor der ETH Zürich zurückgetreten. Er hatte dieses Amt während vier Jahren inne. Am 1. Oktober 1977 hat Professor Dr. *Hans Grob*, dipl. Bau-Ingenieur, das Amt als Rektor angetreten.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft*. 19. Januar 1978: Dr. *H. Nohe* (BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen), Technologische Aspekte der Organischen Elektrochemie (um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St.-Johanns-Ring 19).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich*. 12. Januar 1978: *H. Stalder* (Schmidt + Co. AG, Aarau), Aufgaben und Probleme der schweizerischen Photowirtschaft (um 17.15 Uhr im Hörsaal F82, Clausiusstrasse 25).

### Ausland

#### 5. Internationales Symposium über siliciumorganische Chemie

Das 5. Internationale Symposium über siliciumorganische Chemie findet vom 14. bis 18. August 1978 in Karlsruhe statt.

Chairman: Prof. Dr. G. Fritz, Karlsruhe

Das Symposium wird von der Gesellschaft Deutscher Chemiker vorbereitet. Interessenten können sich schon jetzt bei der GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt/Main 90, für den Versand des 1. Zirkulars, das zu gegebener Zeit verschickt wird, vormerken lassen.

## 2. Internationales Symposium über anorganische Ring-Systeme

Das 2. Internationale Symposium über anorganische Ring-Systeme findet vom 21. bis 25. August 1978 in Göttingen statt.

Chairman: Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. O. Glemser, Göttingen  
Vice-Chairman: Prof. Dr. U. Wannagat, Braunschweig

Das Symposium wird gemeinsam von der Akademie der Wissenschaften in Göttingen und der Gesellschaft Deutscher Chemiker vorbereitet. Interessenten können sich schon jetzt bei der GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 900440, 6000 Frankfurt/Main 90, für den Versand des 1. Zirkulars, das zu gegebener Zeit verschickt wird, vormerken lassen.

## V. Internationales Salz-Symposium mit 129 Fachreferaten

Für das V. Internationale Salz-Symposium vom 29. Mai bis 1. Juni 1978 in Hamburg hat sich eine überraschend grosse Zahl namhafter Referenten aus dem In- und Ausland angesagt. Während der viertägigen Veranstaltung werden 129 Fachvorträge gehalten. Die meisten Beiträge, nämlich 46, stammen aus der Bundesrepublik Deutschland, dicht gefolgt von den USA mit 32. Frankreich und die UdSSR sind mit je 10 Beiträgen vertreten, Grossbritannien mit 8, die Niederlande mit 7, und je 4 Vorträge meldeten die DDR, die Schweiz sowie Kanada und Indien.

Im einzelnen sind vorgesehen für die Sektionen

- Geologie, Tektonik, Mineralogie, Geochemie: 30 Referate,
- Bergbau, Geophysik, Gebirgsmechanik; Bergrecht und Vorschriften: 33 Referate,
- Solution Mining; Kavernenbau, Kavernennutzung, Untertage-Speicherung: 22 Referate,
- Sonnen-Eindampfung, Thermische Eindampfung; Salzproduktion und Technologie; Seewasser-Entsalzung; Nebenprodukte: 23 Referate,
- Salzmärkte, Ernährung und sonstige Anwendung; Umweltfragen; Sonstiges: 21 Referate.

Das Symposium setzt sich zum Ziel, den internationalen Erfahrungsaustausch zu fördern und der Fachwelt die Forschungsergebnisse der jüngsten Zeit zugänglich zu machen.

Interessenten erhalten weitere Informationen durch den Kaliververein e. V., Postfach 3266, D-3000 Hannover 1, Bundesrepublik Deutschland.

## Buchbesprechungen

### Biochemistry of Membrane Transport

FEBS-Symposium No. 42. Edited by G. Semenza and E. Carafoli. XIX + 669 pages. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1977. Cloth DM 97,-.

Das FEBS-Symposium vom Juli 1976 in Zürich über Transportvorgänge an Biomembranen war von den Herausgebern vorzüglich organisiert und vereinigte den Grossteil der heute kompetenten Forschungsgruppen auf diesem Gebiet. Die Proceedings über diese Veranstaltung enthalten sämtliche Vorträge, wobei in den meisten Fällen der Text gegenüber dem Vortrag wesentlich erweitert wurde. Das sehr übersichtlich dargestellte Buch vermittelt einen äusserst aktuellen und sehr umfassenden Überblick über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem wichtigen Gebiet der Membranologie.

P. Zahler

### Colour and Constitution of Organic Molecules

By J. Griffiths. IX + 281 pages. Academic Press Inc., London/New York/San Francisco 1976. Price Bound £ 9.50.

Dieses Buch erfüllt einen langgehegten Wunsch vieler Farbenchemiker. Das alte Problem der «Konstitution und Farbe» wird hier in moderner Interpretation mit treffender Formulierung dargeboten. Während die früheren Farbtheorien den direkten Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und Sinneswahrnehmung der Farbe suchten, unterteilt man das Problem heute besser in zwei Teilbeziehungen, weil hier die Domänen zweier Disziplinen, Quantenchemie und Farbmeterik, berührt werden.

Die erste Teilbeziehung betrifft die Korrelation der spektralen Eigenschaften mit der chemischen Struktur. Die zweite stellt die Beziehung zwischen Farbe und den spektralen Eigenschaften dar. Der Autor widmet diese Monographie ausschliesslich der ersten Teilbeziehung. Leider werden die Farbe und die ganzen farbmeterischen Belange nur auf 17 Seiten behandelt.

Die farbigen Systeme – hierher gehören neben den kommerziell wichtigen Farbstoffen auch farbige organische Verbindungen von biologischem, analytischem oder theoretischem Interesse – werden mit Hilfe leicht verständlicher, quantenchemischer Argumentation, meistens in qualitativer Weise erörtert. Vom Leser werden nur Kenntnisse der Resonanztheorie vorausgesetzt. Auf etwa hundert Seiten des einleitenden Textes werden die wichtigsten Begriffe der Absorptionsspektroskopie sowie Konzepte und Verfahren der MO-Theorie erläutert. Einen wichtigen Platz nehmen störungstheoretisch fundierte Farbgelbregeln ein.

Der Verfasser schlägt eine einfache Klassifikation des Stoffes vor, von der allgemeine Gültigkeit – wenn auch ohne theoretische Strenge – erwartet wird. Demnach werden die farbigen Verbindungen, je nach ihrem Chromogen, in vier Klassen aufgeteilt diskutiert:  $n-\pi^*$ -Chromogene, Donor-Acceptor-Chromogene, acyclische und cyclische Polyen-Chromogene und schliesslich cyaninartige Chromogene.

Viele illustrative Beispiele aus der Literatur sowie reichhaltiger Quellennachweis ergänzen dieses angenehm lesbare Buch. Es ist eine anregende und wertvolle Lektüre für jeden, an diesem Gebiet Interessierten, vom fortgeschrittenen Semester an aufwärts.

J. Kelemen

### Organic Chemistry

By D. C. Neckers and M. P. Doyle. XXIX + 1147 pages. John Wiley + Sons Ltd., Chichester. Price Bound £ 16.50.

Jedes Lehrbuch über organische Chemie muss sich mit dem Problem auseinandersetzen, allgemeine Sachverhalte anhand konkreter Beispiele, verbunden mit einer soliden Stoffkenntnis, zu vermitteln. Im vorliegenden Buch wird der Lehrinhalt überwiegend nach Stoffklassen gegliedert. Allgemeine Prinzipien werden – nicht ohne Willkür bei der Zuordnung – grossenteils innerhalb der einzelnen Stoffklassen gewidmeten Kapitel erläutert. Dem Vorteil einer zusammenhängenden Darstellung der einzelnen Substanzklassen steht der Nachteil gegenüber, dass übergreifende Sachgebiete wie Nomenklatur, MO-Theorie, Spektroskopie und Stereochemie auf mehrere Kapitel verstreut werden, was der Übersichtlichkeit abträglich ist. Die Konzepte der MO-Theorie sind dürftig dargestellt, während die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie überhaupt nicht erwähnt wird.

Gelungen ist der Aufbau der einzelnen Kapitel. Die Darstellung des jeweiligen Stoffes wird durch Übungen anhand konkreter Beispiele aufgelockert. Die Fragen am Schluss eines Kapitels – speziell diejenigen nach neu eingeführten Begriffen – zwingen den Leser zu einer kritischen Überprüfung seines Wissensstandes. Ein eher knappes Literaturverzeichnis am Schluss des Buches ermöglicht den Zugang zur Primärliteratur.

Mit der leichtverständlichen Formulierung, den sauber dargestellten Formeln und Zeichnungen und der geringen Zahl von Druckfehlern besteht das Buch durchaus den Vergleich mit den bestehenden Lehrbüchern.

B. Bernet

### Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel

Band 4: Pflanzenwachstumsregulation – Fungizide – Holzschutz. Herausgegeben von R. Wegler. XVII + 308 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 148,-.

Die Entwicklung zahlreicher neuer Produkte und Erkenntnisse in der chemischen Schädlingsbekämpfung machten eine Neufassung der im Band 2 (1970) erschienenen Beiträge notwendig. Im vorliegenden Band 4 sind die Kapitel «Natürliche und synthetische Pflanzenwachstumsregulatoren» (W. Draber) und «Fungizide» (F. Grewe, H. Scheinpflug, H. Schlör und A. Widdig) neu überarbeitet worden. Als Ergänzung zum Beitrag «Materialschutz und technische Konservierungsmittel» (Band 3) enthält dieser Band noch einen Beitrag über «Holzschutzmittel» (G. Buchwald). Den breitesten Raum (169 S.) nimmt das Kapitel über Fungizide ein, das wieder unterteilt ist in «Fungi und Fungizide» und «Chemie der Fungizide». Das Einteilungssystem des letzteren Beitrages ist erweitert worden, um die vielen neuen Verbindungen zu berücksichtigen; dabei wurden auch die neueren systemischen Fungizide (o-Phenylendiaminderivate) besonders herausgestellt.

Der Band enthält nicht nur eine Aufzählung neuer Versuchs- und Handelsprodukte, die grundlegenden Aspekte der früheren Kapitel sind vielmehr in Band 4 übernommen worden, sodass ein up to date und vollständiger Überblick über die behandelte Materie vorliegt. Das ausgezeichnet dokumentierte Buch kann dem Fachmann bestens empfohlen werden. H. Neukom

### The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of Amidines and Imidates

Edited by S. Patai. XIII + 677 pages. John Wiley + Sons Ltd., Chichester 1975. Bound SFr. 119,-.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Imino-säureestern («Iminoester») und -aminen («Amidine») bilden den Schwerpunkt dieses Bandes aus der für ca. zwanzig funktionelle Gruppen ausgelegten Reihe. Im wesentlichen werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser funktionellen Gruppierungen wie Struktur, Thermochemie, Komplexbildung und pK-Werte, quantenchemische, spektroskopische und analytische Aspekte beschrieben. Erst in zweiter Linie wird über die Herstellung dieser Stoffklassen, ihre Verwendung zur Synthese von Heterocyclen, Umlagerungen, über die Purin- und Histidin-Biogenese sowie pharmakologisch aktive Amidine berichtet. Dieser Band füllt in der chemischen Bibliothek eine merkbare Lücke. R. Keese

### Advances in Physical Organic Chemistry

Vol. 11. By V. Gold und D. Bethell. V + 300 Seiten. Academic Press Inc. (London) Ltd., London 1975. Bound. Price SFr. 65.90. In diesem Fortsetzungsband werden wie in den früheren Bänden dieser Reihe aktuelle Aspekte der physikalischen organischen Chemie behandelt. Enzym-katalysierte Hydrolysen und Modellreaktionen, Beziehungen zwischen Ladungsdichte und Lage des NMR-Signals organischer Ionen, die schwer fassbare Struktur des Norbornylkations, lichtinduzierte nukleophile Substitution meta-substituierter Nitroaromaten sowie die Protonierung ambidenter Konjugationssysteme – diese Themen werden durchwegs kritisch beleuchtet, wobei die Schwerpunkte ausnahmslos auf der chemischen Tatsachenseite liegen. Dieser Band gehört in jede bessere chemische Bibliothek – wenn er nicht schon dort steht. R. Keese

### Gas and Liquid Chromatography Abstracts

Cumulative Indexes 1969 – 1973. Compiled and edited by C. E. H. Knapman. 381 Seiten. Applied Science Publishers Ltd., Barking/England 1976. Gebunden £ 16.00.

Es handelt sich hier um den dritten Registerband des Referierorgans über Gas- und Flüssigkeitschromatographie, welches von 1958 bis 1969 als «Gas Chromatography Abstracts», von 1970 bis 1972 als «Gas and liquid chromatography abstracts» in jährlichen Bänden und seit 1973 unter demselben Titel als vierteljährliche Zeitschrift erscheint. Sowohl für das Gebiet der Gaschromatographie als auch für das Gebiet der Flüssigkeitschromatographie sind je ein Autorenregister und ein Sachregister enthalten. Letzteres ist nach denselben Sachgruppen gegliedert wie die Einzelbände. H. Arm

### Topics in Current Chemistry

Editors: A. Davison et al. Vol. 66: Triplet States III, 10 figs. 154 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1976. Cloth DM 64,-.

The two previous volumes on triplet states were 54 and 55. It is obvious that the title of this Balzac-like feuilleton has been chosen by an organic chemist disregarding that the groundstate of the oxygen molecule, most nickel (II) and all praseodymium (III) and uranium (IV) compounds is a triplet. Wagner writes about organic carbonyl compounds and their reactivity, and Dürr and Ruge about azo compounds. Dürr and Kober discuss the nitrenes with triplet groundstate formed from azide-substituted molecules. Gad Fischer treats the spectroscopic problem why many large, aromatic molecules show line-broadening (a major origin is mixing with continuum states like auto-ionization in atomic spectra). Though triplet to triplet absorption of naphthalene is mentioned, most of the transitions shown come from the singlet groundstates.

It is very valuable that an index gives the reviews printed in the series since volume 26 (1972). It is hoped that the fact of this list being printed with much smaller text in 66 than in 65 does not indicate that it is on its way out. C. K. Jørgensen

### Allgemeine Chemie

Von R. S. Becker und W. E. Wentworth. Band 1: Atom- und Molekülbau, Periodensystem, Chemische Reaktionen. XI + 350 Seiten. Band 2: Thermodynamik, Gleichgewichte, Kinetik. X + 310 Seiten. Band 3: Übergangsmetalle, Kernchemie, Biochemie, Photochemie. X + 245 Seiten. Deutscher Taschenbuch-Verlag, Stuttgart 1975. In drei Bänden. Broschiert je SFr. 16.60.

Das Buch «General Chemistry» der amerikanischen Autoren liegt hier in einer deutschen Übersetzung von W. Parr als dreibändige Taschenbuchausgabe vor. Es ist als Einführungstext in die Chemie für Studienanfänger geschrieben worden und setzt keine Grundlagen in Chemie und höherer Mathematik voraus. Nach einem für Anfänger eher etwas verwirrenden und zum Teil ungenau formulierten Kapitel über Struktur und Zustandsformen der Materie werden nacheinander chemische Reaktionen, Atom- und Molekülbau, periodisches System, Thermodynamik, Gleichgewichte, Kinetik, Übergangsmetalle, Kernchemie, Biochemie und Photochemie behandelt. – Das Werk ist, trotz einer etwas schwerfälligen Ausdrucksweise, klar abgefasst und sorgfältig illustriert. Zahlreiche, im Text eingestreute Aufgaben vertiefen den gebotenen Stoff. Am Ende jeden Kapitels befinden sich zusätzliche Übungen. Jeder Band enthält ein separates Register. Ein Tabellenwerk am Ende des 3. Bandes fasst die wichtigsten Konstanten und Daten zusammen, wobei allerdings, wie auch im Text, konsequent auf die Verwendung von SI-Einheiten verzichtet wird. Sehr positiv zu erwähnen sind die zahlreichen Abschnitte, in denen Themen von aktuellem Interesse, wie flüssige Kristalle, Strahlenschäden, Umweltchemie, usw., behandelt werden. H. Arm

### Modern Physics in Chemistry

Edited by E. Fluck and U. I. Goldanski. XIII + 406 pages. Academic Press, London/New York/San Francisco 1977. Bound £ 18.50. This book is the first (hopefully not the only) volume of a series

about the impact of physical instrumentation on chemical understanding. *Nefedov* (who is also known for work on photoelectron spectra) describes the information about valence-shell orbitals from X-ray spectra, and *Sumbaev* about chemical shifts of transitions between inner shells. The long chapters on electron paramagnetic and nuclear quadrupole resonance bring less new material, and are mainly didactic. *Buchachenko* describing chemically induced dynamic nuclear polarization and *Meisel* on *Mössbauer* double resonances write about subjects less familiar to most chemists. The two last chapters treat the chemical information obtained from the behaviour of positrons and of mesons. The longer lived orthopositronium (triplet groundstate) shows characteristic chemical and magnetic properties. The muon is essentially an electron 207 times heavier than usual, the negative form strongly bound to nuclei (actually, the X-ray transitions of such muons constitute the best technique available for evaluating charge extensions of nuclei) and the positive muon combining with an electron, forming ephemeric muonium. Other mesons, such as the pions, decay rapidly and show strong interactions in the nuclei.

The book is carefully printed, relatively cheaper than present-day tendencies, and can be recommended to chemists having no allergic reaction toward physics. The coverage of Russian references is remarkable.

C. K. Jørgensen

### Physical Chemistry of Surfaces

By *A. W. Adamson*. Third Edition. XVIII + 698 pages.

John Wiley + Sons Ltd., Chichester 1976. Bound £ 17.25

Das Werk befasst sich praktisch mit allen Gebieten, die mit der physikalischen Chemie der Grenzflächen etwas zu tun haben. Behandelt werden sowohl theoretische Grundlagen, wie auch die anwendungstechnischen Bereiche. Über die einfachen Beziehungen und Experimente der Oberflächenspannung, der thermodynamischen und elektrochemischen Behandlung der Grenzflächen und der Theorie über die Bildung neuer Phasen, berührt das Werk die zwischenmolekularen Kräfte, die Adsorptionsphänomene und den Zusammenhang zwischen Chemisorption und Katalyse, um nur die wichtigsten theoretischen Abschnitte aufzuzählen. Schmirung und Reibung, Benetzung, Flottation und Detergentien, sowie das Gebiet der Emulsionen und Schäume werden vor allem beim Praktiker auf Interesse stossen. Übungsbeispiele und eine gute Literaturzusammenstellung beschliessen jedes Kapitel. Natürlich wird vorausgesetzt, dass die allgemeinen physikochemischen Grundlagen zur Verfügung stehen, doch wird durch die Herleitung wichtiger Beziehungen und die Darstellung experimenteller Details die Einarbeitung in das Wissensgebiet der Grenzflächen stark erleichtert. Gegenüber den früheren Auflagen wurden moderne Untersuchungsmethoden an Grenzflächen (z. B. Photoelektronenspektroskopie usw.) aufgenommen. Sowohl dem Studierenden wie dem Praktiker wird das Werk eine wertvolle Hilfe sein.

F. Hügli

### Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie

Von *H. Engelhardt*. Zweite, überarbeitete und erweiterte Auflage. XII + 257 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 64,-.

Vom kürzlich an dieser Stelle besprochenen Buch liegt nun eine zweite, überarbeitete und etwas erweiterte Auflage vor. Neu aufgenommen wurden vor allem Abschnitte über die Beziehungen zwischen Teilchendurchmesser und Bandenverbreiterung und über Charakterisierung und Prüfung von Trennsäulen. Die verschiedenen Möglichkeiten der Trennung mit Phasenumkehr werden ausführlich besprochen. Die Literaturlisten an den Kapitelenden wurden stark erweitert und bis in die jüngste Zeit nachgeführt. Das Buch, anscheinend das einzige in deutscher Sprache auf diesem Gebiet, enthält eine Fülle von nützlichen Hinweisen für den Praktiker.

H. Arm

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Mangan. Teil C4: Halogenide. XXIV + 273 Seiten. Redakteure: *H. Katscher* et al. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 634,-.

Die Bände C4 und C5 der System Nr. «Mangan» sind den Halogeniden des Mangans gewidmet. Der vorliegende Band C4 behandelt die Verbindungen von Mangan mit Fluor, ebenso Verbindungen, die ausser diesen beiden Elementen noch weitere Metalle oder Edelgase, Sauerstoff bzw. Stickstoff enthalten. Im ersten Abschnitt 4.2 werden die reinen Fluoride behandelt. Breiten Raum nimmt dabei  $MnF_2$  ein. Besonders umfangreich ist die Literatur über die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung. Der zweite Abschnitt 4.3 «Verbindungen des Mangans mit Fluor und weiteren Elementen» zeigt die Vielfalt dieser Verbindungen. Hier nehmen die Verbindungen vom Typ  $AMnF_3$  (A = Alkaliion) den breitesten Raum ein, vor allem wegen ihrer interessanten magnetischen Eigenschaften. Die Verbindungen des Mangans mit Fluor und Xenon, Sauerstoff, Stickstoff werden in drei kurzen Abschnitten am Schluss behandelt. Arbeiten, die sich mit der Untersuchung elektronisch angeregter Zustände von Manganfluoriden befassen, wurden in diesem Band nicht berücksichtigt. Sie sollen, gemeinsam für alle Mangan-Verbindungen, in einem späteren Band behandelt werden. Obschon es ohne Zweifel gute Gründe für diese Separierung gibt, hat sie gewisse Nachteile. Häufig werden magnetochemische und spektroskopische Untersuchungen als komplementäre Methoden mit ähnlicher wissenschaftlicher Zielsetzung an den gleichen Verbindungen durchgeführt. Es wäre sinnvoll, die entsprechenden Ergebnisse im gleichen Gmelin-Band zusammenzufassen. Die Literatur ist bis 1976 ausgewertet.

H. Güdel

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Zinn. Teil C: Die Verbindungen. XXIV + 246 Seiten. Redakteure: *H. Demmer* und *E. Schleißer-Rust*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 613,-.

Der vorliegende Band C5 sowie der in Aussicht gestellte Band «Zinn C6» sind den Komplexverbindungen dieses Elementes gewidmet. Im ersten Teil des Bandes (62 Seiten) werden die komplexen Zinn(II)-Verbindungen behandelt. Als Ordnungsprinzip wird die Unterteilung der Liganden in anorganische (Wasser, Ammoniak, Hydrazin) und organische Liganden gewählt. Die organischen Liganden sind nach den koordinierenden Heteroatomen angeordnet in der Sequenz Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen mit Unterteilungen nach Verbindungsklassen (z. B. Alkohole, Phenole, Hydroxyketone, O-Heterozyklen). Dasselbe Schema wird auch bei der Zusammenstellung der Komplexe des vierwertigen Zinns angewendet. Zinnorganische Verbindungen werden nicht erfasst, da sie im Ergänzungswerk separat behandelt werden. Die Zusammenstellung der Information zu den einzelnen Verbindungen erfolgt nach dem üblichen Gmelin-Schema. Die Originalliteratur wurde bis 1973 ausgewertet.

A. Ludi

### IUPAC: New Appendices on Nomenclature

The following four *Appendices* are scheduled for publication in December 1977:

PNA 66: Nomenclature of Phosphorus-containing Compounds of Biochemical Importance

PNA 67: Nomenclature of Lipids

PNA 68: Nomenclature of Multiple Forms of Enzymes

PNA 69: Recommendations for Publication of Papers on Precipitation Methods of Gravimetric Analysis

Gratis copies of these *Appendices* may be obtained by writing to: *P. D. Gujral*, IUPAC Secretariat, Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, UK.

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Mikrocomputer-gesteuertes UV-VIS Zweistrahl-Spektrophotometer 554

Das Modell 554 ist das neueste Gerät in der UV-VIS Produkt-Linie von Perkin-Elmer. Mit diesem Gerät gibt Perkin-Elmer seinen Vorsprung in der Mikrocomputertechnik in Analysengeräten auch an die Benützer von UV-VIS-Spektrophotometern weiter. Erstmals wird für den grossen Einsatzbereich der UV-VIS-Spektroskopie ein automatisches Gerät zu einem sehr günstigen Preis angeboten.

Die aussergewöhnliche Schreiberflexibilität, bisher nicht gekannte Vorzüge für die rein photometrischen Anwendungen und der hohe Automationsgrad gestatten, auch die Messung kinetischer Vorgänge leicht und einfach durchzuführen.

Der Mikrocomputer des Modells 554 steuert und berechnet Abszissen- und Ordinatenwerte, den automatischen Nullabgleich für 0 E und 100 % T, Basislinien-Korrektur, die erste und zweite Ableitung usw.

Parameter werden durch ein numerisches Tastenfeld eingegeben. Die gespeicherten Parameter können während der Registrierung über die Digitalanzeige abgerufen werden, ohne die laufende Messung zu stören.

#### Spezifikationen:

Wellenlängebereich:  
190–900 nm

Spektrale Spaltbreiten:  
0,25, 1, 2, 4 nm

Photometrische Messbereiche:  
0–100 % T; – 0,3–3 E; 0–9999 CONC.

Zeitkonstante:

0,2; 0,5; 1; 2; 4; 7; 10 s

Schreiber:

eingebaut mit 5, 15, 30, 60, 120, 240 nm/min.

Formatwahl:

0,5, 1, 2, 4, 10, 20 nm/cm

Zyklisches Registrieren:

eingebaut

Wellenlängeprogrammer:

eingebaut

1. und 2. Ableitung:

eingebaut

Basislinienkorrektur:

eingebaut

Lampenumschaltung:

eingebaut

Papierpositionierung:

eingebaut

Datenausgang:

RS 232 C wahlweise

Nähere Information erhalten Sie mit

Leserdienst 14

### Camag Integrator

Der neue *Camag* Integrator wurde in erster Linie für die Auswertung von Routine-Elektrophoresentrennungen entwickelt, er ist jedoch auch zusammen mit einer Vielzahl von andern Messgeräten einsetzbar. Das Gerät ist eine Kombination von eigentlichem Digitalintegrator und Schreiber. Analogkurve und digitale Messergebnisse werden auf dem gleichen Papierstreifen dargestellt. Damit werden Interpretation und Dokumentation von Analyseergebnissen optimal vereinfacht und Verwechslungen praktisch ausgeschlossen.

Der *Camag* Integrator basiert auf einem Mikroprozessor, der mit Hilfe des gespeicherten Programms den Integrationsablauf, die Datenspeicherung und den Ausdruck der Resultate steuert.

Die Bedienung des Gerätes ist denkbar einfach:

- Mit Hilfe des Tastenfeldes werden Identifikationsnummer (z. B. Patientennummer) und die gewünschte Form der Datenwiedergabe – als reine Integralwerte, als Relativ- oder Grammprozente – eingegeben.

- Die Verstärkung sowie die Ansprechempfindlichkeit der Fraktionierung werden entsprechend den Erfordernissen eingestellt.

Während des Messvorganges zeichnet der Integrator die Analogkurve auf und setzt am unteren Rand Zeichen, wo die Peakfraktionierung erfolgt. 0,3 Sekunden nach dem Durchlauf werden die Ergebnisse ausgedruckt.



Das Gerät besitzt weitere Merkmale, welche zur einfachen Bedienung beitragen:

- Zu Beginn jeder Messung werden Schreiber und Integrator automatisch auf Null gesetzt.
- Peaks bis zu 125 % des Schreiber-Vollausschlages werden noch korrekt integriert.
- Bis zu 32 Fraktionen können gleichzeitig gespeichert werden.

- Das Gerät kann sowohl positive (Fluoreszenzmessung) als auch negative Peaks (Absorptionsmessung) verarbeiten.

- Der Schreiber arbeitet mit thermo-sensitivem Papier, es gibt deshalb nie Probleme mit klecksenden resp. ausgetrocknete Schreibfedern. **Leserdienst 15**

### Vollautomatischer Röntgenfluoreszenzanalysator VRA 20

Der VRA 20 stellt eine Nachfolgeentwicklung des VRA 2 dar, der sich in vielen Zweigen der Grundstoffindustrie sowohl im Labor als auch in der Produktion als Analysenmessgerät auf dem Gebiet der Röntgenfluoreszenzspektralanalyse einen festen Platz erobert hat.

Der VRA 20 ist ein rechnergesteuertes, kristalldispersives Einkanalsequenzspektrometer. Um den VRA 20 in Industrie und Labor zur Untersuchung vielfältiger Analysenprobleme für Forschung und Prozessüberwachung zeitökonomisch einsetzen zu können, wurde das Gerät vorwiegend für vollautomatischen Betrieb mit Rechner zur Steuerung des Spektrometers und Auswertung der Messergebnisse konzipiert (VRA 20 – R). Eine Variante ohne Rechner ist der VRA 20 – L. Hier wird der programmgesteuerte Betrieb des VRA 20 mit Lochbandsteuerung realisiert. Die Messergebnisse werden über einen Streifendrucker ausgegeben. Das Gesamtgerät VRA 20 besteht aus den Teilgeräten Spektrometer, Geräteelektrik, Nachweiselektronik, Rechner mit Peripherieschrank bzw. Lochbandperipherie und Hochspannungsgenerator.

Um dem weitgehend automatisierten Messablauf auch auf der Seite der Probeneingabe Rechnung zu tragen, besteht die Möglichkeit, ein Probenmagazin anzuschliessen. Ein umfangreiches Zubehör an Röntgenröhren verschiedener Anodenmaterialien, Analysator-kristallen, Probenbechern und Küvetten sowie Software vervollständigt das Angebot. Mit dem VRA 20 ist die zerstörungsfreie spektrochemische Analyse aller Elemente mit der Ordnungszahl  $Z \geq 9$  (Fluor) möglich. Die Proben müssen in fester, pulverförmiger oder flüssiger Form vorliegen. Die Nachweispfindlichkeit beträgt im Mittel für leichte Elemente  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  % und  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  % für schwere Elemente. Beim VRA 20 – R ist der gesamte Analysenablauf vom Einlegen der Probe in die Eingabevorrichtung bis zum Berechnen und Ausdrucken der Elementkonzentrationen der gemessenen Probe automatisiert. Vom Programm her besteht weiterhin die Mög-

lichkeit, auch erforderliche Korrekturen (Gerätedrift, Totzeit, Untergrund) völlig selbsttätig vom Rechner durchführen zu lassen. Letzterer ermöglicht genaue und komplizierte Auswerteberechnungen, u.a. auch Koeffizientenbestimmungen, die selbst durch sehr qualifiziertes Personal mit der erforderlichen Zuverlässigkeit und Schnelligkeit nicht zu lösen sind.

#### Technische Daten

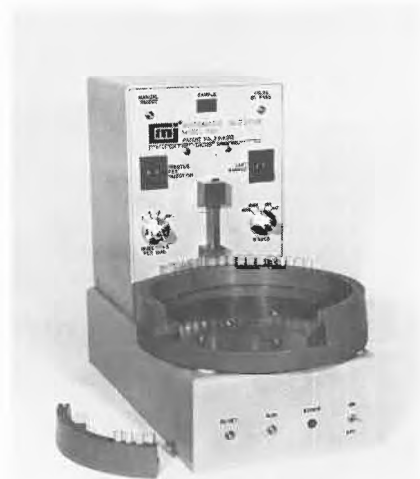
- maximale Probenabmessungen: Höhe 40 mm, Durchmesser 40 mm
- innerer Probenwechsler für 2 Proben (Mess- und Eingabestelle)
- automatische Zuführung der Proben in die Eingabestelle von einem 10-Probenwechsler
- Probenmagazin für ca. 60 Proben als Zubehör anschliessbar (in Vorbereitung)
- Temperaturstabilisierung des Spektrometers
- Zählgasdichtestabilisierung
- Wechsel von 3 Sollerblenden im Strahlengang zwischen Probe und Analysator-kristall
- 5-Kristallwechsler
- Analysatorkristallsortiment LiF 200, LiF 220, EDDT, ADP, PE, KAP, RbAP, Ge, Si, Quarz 1011, Quarz 1340, NaCl, Graphit, Pb-Stearat
- Winkelbereich des Goniometers 0–148°, programmgesteuert 6–148°
- Schnellgang und Positioniergeschwindigkeit vor- und rückwärts ca. 600°/min
- Geräteelektrik, Rechner und Nachweiselektronik weitgehend in integrierter Schaltungstechnik
- programmgesteuerte Einstellung von Winkel, Kristall, Kollimator, Probe, 4 Kanalbreiten des Impulshöhenanalysators, Messung in 1. oder 2. Ordnung
- Hochspannungsgenerator 60 kV, Dauerleistung 3 kW, Röhrenstrom 70 mA, Stabilität des Stroms  $\pm 0,05\%$ , der Spannung  $\pm 0,1\%$
- Röntgenröhren 60 kV, Dauerleistungen bis 3 kW, Anodenmaterialien W, Mo, Cr, Ag, Rh, (Sonderausführung Au)
- Kleinststeuerrechner KSR 4100, Wortlänge 12 Bit, minimale Speicherausstattung 4K, Kernspeichererweiterung in 4K-Stufen möglich, Anschluss anderer Rechner über Standardinterface
- Netzanschluss des VRA 20 (ohne Hochspannungsgenerator) 3,6 kVA 220/380 V ( $-15\% +10\%$ ) 50 Hz
- Netzanschluss des Hochspannungsgenerators ca. 6,5 kVA 220/380 V 50 Hz
- Kühlwasserbedarf der Röntgenröhre 3 bis 4 l/min, 3 atü
- Raumklimatisierung auf  $\pm 2^\circ\text{C}$  erforderlich
- Mindestgrösse des Aufstellungsraumes je nach Ausrüstungsumfang 20–30 m<sup>2</sup>
- Bodenbelastung des Aufstellungsraumes 500 kp/m<sup>2</sup>.

Leserdienst 16

#### Automatischer HPLC-Probeninjektor

Micromeritics stellt einen automatischen, patentierten Probeninjektor für Hochdruck-Flüssigchromatographie, das Modell 725, vor. Das Mikroprozessor gesteuerte System hält bis zu 64 Probenröhrchen und kann für 1, 2 oder 3 Einspritzungen pro Probe programmiert werden. Die Zeit pro Einspritzung ist von 1 bis 99 Minuten einstellbar. Die 64 Proben laufen vollständig automatisch durch und werden, den vorgewählten Einstellungen entsprechend, eine nach der andern eingespritzt. Nach Vollendung der letzten Einspritzung schaltet das Gerät automatisch ab.

Von nur 0.7 ml Probe pro Probenröhrchen entnimmt das Modell 725 zuverlässig reproduzierbare Probenmengen von normalerweise 10  $\mu\text{l}$  pro Einspritzung. Diese erfolgt mit einem Druck von 6000 psi. Die ohnehin sehr gute Abtrennung zwischen zwei Einspritzungen kann durch eine dazwischengeschaltete Spülperiode noch verbessert werden.



Leserdienst 17

Das Modell 725 ist ein vollständig in sich abgeschlossenes System und braucht zum Betrieb nur den Anschluss an ein Netz von 110/220 Volt. Es kann mit jedem beliebigen Hochdruckflüssigchromatograph eingesetzt und auch extern durch einen Integrator oder Computer gesteuert werden.

#### Neues UV-sichtbar Spektral-photometer

Das J-Y 201 ist ein neues Zweistrahl-, Hochleistungs-, UV-sichtbar Spektral-photometer von *Jobin Yvon*, dem weltbekannten Hersteller von Diffraktionsgittern und Monochromatoren.

Der Monochromator des J-Y 201 ist mit dem einzigartigen *Jobin Yvon* konkav-holographischen Gitter ausgerüstet. Dadurch entfallen viele der üblichen optischen Elemente wie Spiegel und Linsen, was in einer sehr hohen Energie-Durchlässigkeit resultiert. Ein weiterer wichtiger Vorteil der



holographischen Gitter ist die Verringerung oder sogar Eliminierung von Aberrationen und «Ghosts». Die vielleicht bedeutendste Eigenschaft der holographischen Gitter-Monochromatoren ist das ausserordentlich niedrige Streulicht, was in einer sehr hohen photometrischen Genauigkeit resultiert (0,5% bei optischer Dichte 2,0). Die photometrische Stabilität des J-Y 201 ist 0,001 O.D. Einheit/Stunde.

Die Grundeinheit deckt den Spektralbereich von 190 nm bis 800 nm. Ein Scanning-Zubehör erlaubt die Aufzeichnung der Spektren als Funktion der Wellenlänge, wenn gewünscht, sogar mit automatischem Lampenwechsel. Zusätzlich kann man auch die erste Ableitung als Funktion der Wellenlänge registrieren.

Einige Charakteristiken: Digitalanzeige in % Transmission, optische Dichte, oder Konzentration, Auflösung bis 0,2 nm. Die Wellenlängegegenauigkeit beträgt  $\pm 0,5$  nm. Das J-Y 201 wurde besonders abgestimmt auf die Bedürfnisse der Chemiker und Biochemiker und es ist eine grosse Auswahl an Zubehör erhältlich, zum Beispiel: Küvettenhalter, Temperaturregelung, elektrisch oder mit Wasserbad, ein fernsteuerbares Mikrodurchflusssystem sowie ein mikroprozessorgesteuertes 4-Kuvettensystem.

Der Preis des J-Y 201 Zweistrahl-Spektrometers beträgt SFr. 21 650.—

Leserdienst 18

#### Neues Digital-pH-Meter von Beckman

Beckman Instruments stellt ein neues Digital-pH-Meter, Modell 3560, vor.



Eine neuartige, für Beckman patentierte, elektronische Schaltung «Auto Read» bewirkt eine Verbesserung der Messergebnisse.

Durch Betätigen der «Auto Read»-Drucktaste werden die Messsignale kontinuierlich überprüft. Bei Erreichen der Stabilität wird der Messwert in der Digitalanzeige gesperrt, und eine Signallampe zeigt den abgeschlossenen Messvorgang an.

Das Modell 3560 kann auch als Digital-Temperaturmessgerät verwendet werden.

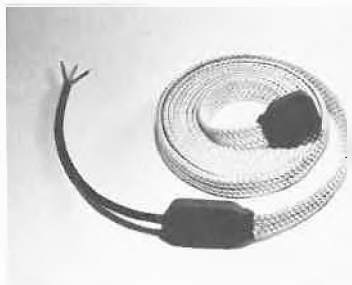
Ein BCD-Ausgang erlaubt den Anschluss eines Druckers oder Rechners.

Weitere Informationen: **Leserdienst 19**

### Neue PTFE Heizbänder, Serie TeMS

Nicht nur die Qualität, auch die Breite des Programms flexibler Heizbänder ist massgebend für die optimale Anwendung und den preiswerten Einkauf elektrischer Heizungen.

Mit den neuen TeMS-Heizbändern erhalten Sie eine vollständige Palette von Heizelementen, die mit Längen bis zu weit über 100 m und Leistungsdichten von 30 Watt/m bis zu 150 Watt/m geliefert werden können. Damit sind nahezu alle Heizprobleme an Rohren, Maschinen und Behältern, wie sie in der Industrie und im Labor auftreten können, sicher und schnelle lösbar.



Die Heizbänder sind in den Standard-Ausführungen mit einseitigem elektrischem Anschluss und 1,5 m anschlussfertigen Kaltenden versehen. Die Heizbänder sind je nach Typ mit 2, 4 oder 6 Heizleiter und mit einem Schutzleiter versehen.

Einsatzbereiche:  $-90^{\circ}\text{C}$  bis  $260^{\circ}\text{C}$ .

Verlangen Sie Detailunterlagen mit:

**Leserdienst 26**

### Compac GmbH, Essen

*Komplettes Mikrocomputer-System für die Prozessdatenverarbeitung*

Das Essener Ingenieurunternehmen *Compac* hat im Juni ein Mikro-Computer-System vorgestellt, welches hinsichtlich Hard- und Software ein klar abgestecktes Ziel verfolgt: Konkret überschaubare Lösungen von Regelungs-/Steuerungs- und Überwachungsproblemen vornehmlich im industriellen Bereich.

Sein Name: *Compac-Mikrocomputer-System 80 (CMS 80)*.

Schon seit 1962 beschäftigt sich das Essener Unternehmen mit Aufgabenlösungen der Prozessrechner-technik und konnte somit bei der Konzeption des Systems CMS 80 auf 15 Jahre Erfahrung zurückgreifen.

Dem CMS 80 eröffnen sich zwei wesentliche Märkte: Einmal Anwendungen, bei denen bisher komplexe festverdrahtete logische Schaltungen Einsatz fanden, zum anderen Aufgabenstellungen bei denen der Einsatz (eines auch noch so «kleinen») Prozessrechners aus wirtschaftlichen Gründen nicht lohnend erschien.

Compac-Geschäftsführer *Hasselbach*: «Der Mikrorechner hat den Einsatz von Prozessrechner-technik enorm vergrößert. Er reicht jetzt von einfachsten Trivialsystemen mit nur einem Mikrorechner bis hin zu hochkomplexen, vermaschten hierarchischen Prozessrechnersystemen.»

Das Compac-Microcomputer-System 80 besteht hardwareseitig aus verschiedenen Baugruppen im Doppeleuropaformat, von denen jeweils 16 in einem 19-Zoll-Doppelschub untergebracht werden können. Hinsichtlich Stromversorgung und Signalübertragung sind die Karten untereinander über eine gedruckte Leiterplatte (Motherboard) verbunden.

Um das Gesamtsystem so flexibel wie möglich zu halten, wurde eine zweifache Busstruktur gewählt. Alle Baugruppen, auf die der Rechner schnellen Zugriff haben muss, werden über den internen Adress/Daten-Bus angekoppelt, die Prozessanschluss-Baugruppen hingegen über den störsicheren externen Adress/Daten-Bus.

Als Zentraleinheit fungiert ein Mikroprozessor vom Typ 6800 (Motorola). Hier hat man aber bereits daran gedacht, auch einen Intel 8080 oder beispielsweise einen Rockwell-Mikroprozessor zum Einsatz kommen zu lassen, um dem Kunden entsprechenden Spielraum bei der Wahl seines Mikros zu geben.

**Leserdienst 27**

### Industriestaubsauger für gesundheitsgefährliche Stäube

Das breite Programm der Kiekens-Industriestaubsauger konnte um ein beachtenswertes Gerät erweitert werden. Der «C 1570 Super» erfüllt alle Anforderungen in bezug auf Abscheidung von giftigen und gesundheitsgefährlichen Stäuben; die Anwen-



dungsmöglichkeiten sind entsprechend vielseitig. Industriestaubsauger C 1570 eignen sich z. B. ganz speziell für äusserst schädliche Materialien wie Blei-, Kupfer-, Asbest-Stäube, quarzhaltige Stäube usw. und schliessen damit eine Marktlücke.

Vom Staubforschungsinstitut Bonn und dem Silikoseforschungsinstitut Bochum geprüft, verfügt der C 1570 Super über ein Mehrstufengebläse mit einer maximalen Luftleistung von  $700\text{ m}^3/\text{h}$  bei einem Unterdruck von  $3400\text{ mm WS}$ .

Dieser Industriesauger kann nicht nur als fahrbares Gerät, sondern auch als Zentraleinheit für ganze Staubsaugsysteme oder als pneumatische Fördereinrichtung eingesetzt werden.

**Leserdienst 28**

### Canespa Tronic – Elektrisch leitende Schuhzylinder

Immer häufiger werden in Gebäuden die Fussböden mit synthetischer Auslegeware belegt. Durch Bewegung auf diesen Teppichen und Fussbodenbelägen lädt sich der Mensch elektrisch auf. Es treten Spannungen von bis zu  $3000\text{ Volt}$  auf. Bei Berührung von leitenden Materialien wie Fernsehgerät, Türgriff, Fahrstuhlgehäuse, Geländer usw. kommt es zu einer elektrischen Entladung und teilweise sogar zu Funkenbildung.

Die meisten Menschen empfinden diese Erscheinung als unangenehm bis schmerzhaft, ja teilweise sogar unerträglich. Ganz besonders stark tritt die Aufladung dort auf, wo beheizte oder klimatisierte Räume vorhanden sind und wo eine geringe Luftfeuchtigkeit die Norm ist.



*Canespa* hat Schuhzylinder entwickelt, die – in Schuhsohle oder Absatz als kleine, elektrisch-leitfähige Zylinder eingebohrt – all diese Erscheinungen nachhaltig und für immer verhindern. Durch diese Zylinder wird sichergestellt, dass der sich bewegende Mensch quasi geerdet ist.

*Canespa* entwickelte in jahrelanger Forschung elektrisch leitfähige Kunststoff-Systeme für die verschiedensten Einsatzgebiete.

So zum Beispiel:

– Elektrisch leitende Schaumstoffe zum Schutze von empfindlichen Bausteinen in der Elektronik.

- Arbeitsplatzbeläge für Labors, Foto- und Druckindustrie, mit einem Widerstand von z. B.  $10^3$  Ohm.
- Leitender Nadelfilz mit einem Widerstandsbereich von  $10^6$  Ohm. Bei Bewegung auf diesem Teppich können keine elektrostatischen Aufladungen entstehen.
- Druckpotentiometer aus speziellem Schaumstoff mit genauen, mechanisch veränderbaren elektrischen Leitfähigkeiten.
- Elektrisch leitfähige Walzen und Rollen. Canespa ist es gelungen, verschiedene Spezialflüssigkeiten mit unterschiedlichen, dau-

erhaften elektrischen Leitfähigkeiten zu entwickeln. In einem Spezialverfahren werden Kunst- und Schaumstoffe mit dieser Flüssigkeit durchtränkt.

Weitere Informationen, Muster und Unterlagen durch: **Leserdienst 29**

## Verfahrenstechnik

### Entmonomerisierung von Polystyrol

Die Entmonomerisierung von Polystyrol kann heute auf wirtschaftliche Weise mit dem *Luwa*-Filmtruder durchgeführt werden. Der im Dünnschichtprinzip arbeitende Filmtruder eignet sich speziell für die Restentfernung flüchtiger Bestandteile aus Polymerschmelzen.

Seine Vorteile:

- Grosses Verhältnis zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Flüssigkeitsvolumen sowie hohes Mass an Oberflächeerneuerung.
- Höchste und regelmässige Produktqualität infolge kurzer Verweilzeit und engem Verweilzeitenspektrum.
- Schonendste Behandlung des Produktes, da über die ganze Behandlungszone Gleichgewichtsbedingungen zwischen Flüssigkeitsfilm und Dampf bestehen.

Dadurch können Produktqualitäten verbessert und kleine Restmonomergehalte erreicht werden. Die Gesetzgebung fast aller Länder fordert für Polystyrol, welches mit Lebensmittel in Berührung kommt, heute noch einen Restmonomergehalt von weniger als 1000 ppm.

Dieser Wert kann mit dem *Luwa*-Filmtruder deutlich unterschritten werden, so dass wir den immer strenger werdenden Lebensmittelgesetzen auch in Zukunft gewachsen sind. Die Restmonomergehalte von Polystyrol nach dem Filmtruder liegen bei 50–200 ppm.

#### Beispiel

Die Schmelze eines hochschlagfesten Styrolpolymer mit einer geringen Menge Kautschuk und einem Gehalt von etwa 3–4% monomeren Styrol wird mit dem *Luwa*-Filmtruder bei einem Arbeitsdruck von 1–10 Torr auf einen Restmonomergehalt von 100–200 ppm gebracht.

Grosse Filtrudertypen erreichen Durchsätze pro Linie bis zu 40000 t/Jahr entmonomerisiertes hochwertiges Produkt.

**Leserdienst 30**

### Die neue ENGLER Granuliermaschine

Diese Anlage wurde von der Maschinenfabrik Engler & Co. AG in Zofingen in enger Zusammenarbeit mit einem Chemieunternehmen für die tägliche Praxis neu entwickelt.

Die Maschine dient zur Extrusion und Verdichtung von Feuchtstoffen sowie zur intensiven Vermischung von Farbgranulaten vor der eigentlichen Granulation.

Ihre hohe Leistungsfähigkeit erlaubt eine sofortige Granulation von Materialien, deren Eigenschaften sonst durch die Luftflüsse beeinträchtigt würden.

Die formschöne, fahrbare Anlage von 170 kg ist auf standsicheren Gummirollen gelagert und so jederzeit an sämtlichen Produktionsstellen einsetzbar.

Sie ist gefahrlos in Handhabung und Einsatz, leicht zugänglich, geräuscharm und durch einfachen Schalldruck anstellbar.

Ihre Dauerschmierung verunmöglicht Verschmutzung von Anlage und Produkten.

Die Verwendung von rost- und säurebeständigem Stahl verhindert schädliche Einflüsse.

Die Granulierkörbe mit unterschiedlichen Lochungen sind rasch und mühelos auswechselbar.

Die Auffangbehälter sind nach Arbeitszweig frei wählbar. Geeignete Behälter werden vom Hersteller nach Wunsch geliefert.

**Leserdienst 31**

### Taber Abraser

Das international bewährte Abriebprüfgerät



Der neue Taber Abraser in kompakter Ausführung, mit modernem, direktem Antrieb, ist ein stabiles Präzisionsgerät zur Prüfung des Abriebwiderstandes von Oberflächen fast jeder Art. Mit dem Gerät können Anstriche, Lackierungen, eloxierte und kunststoffbeschichtete Oberflächen, Textilgewebe (von feinsten Seiden bis zu schweren Möbelstoffen), Metalle, Leder, Gummi, Linoleum, Papier, Keramik usw. geprüft werden. In der Automobilindustrie, im Flugzeugbau, in der chemischen Industrie, in der Textil- und Lackindustrie und ande-

ren bedeutenden Industrien der USA, in Europa und anderen Ländern sind Prüfungen mit dem Taber Abraser bereits seit Jahren als genormtes Prüfungsverfahren anerkannt.

Der das Taber-Gerät kennzeichnende Abriebvorgang wird durch zwei Reibrollen bewirkt, die auf dem sich horizontal drehenden Prüfling rotieren, wobei eine Rolle von innen nach aussen, die andere von aussen nach innen reibt. Das entstehende Abriebbild, das rechtwinklig sich kreuzenden Bogen gleicht und insgesamt eine Fläche von 30 cm<sup>2</sup> bedeckt, ist zur genauen Beurteilung der meisten Materialien geeignet. Das besondere, nur dem Taber Abraser eigene Merkmal ist der Abrieb auf einer ganzen Kreisbahn, den das Rollenpaar auf der Prüffläche erzeugt. Sie lässt die Einwirkung des Abriebes an der Struktur, bzw. dem Korn des Prüflings unter jedem Winkel erkennen.

Zwei Paar Aufsteckgewichte aus rostfreiem Stahl von 250 und 750 g gehören zur Standardausrüstung. Zusätzlich zum Eigengewicht des Abriebrahmens (250 g) ergeben sie die drei Standardbelastungen, nämlich 250, 500 und 1000 g. Durch Gegengewichte kann die Last auf 125 g vermindert werden. Für praktisch alle Prüfzwecke sind Abriebrollen erhältlich. Mit den elastischen Calibrase-Reibrollen können harte und auch weiche Oberflächen, einschliesslich galvanische Überzüge, Anstriche, Lackierungen u. a. bearbeitet werden. Sie sind auch das ideale elastische Abriebmittel für feine Gewebe. Calibrade-Rollen sind glashart und zur Prüfung von groben Textilien, Gummi Leder, Linoleum und Metallen geeignet.

Durch die Vielzahl von Probentellern können auch Feucht- und Nassprüfungen durchgeführt werden. Sie vermitteln wertvolle Daten zum Vergleich der Abriebfestigkeit von Stoffen in feuchtem, nassem und trockenem Zustand. Mit dem Taber Abraser kann sowohl qualitativ als auch quantitativ geprüft werden. Um z. B. die Qualität eines Materials auf Abriebfestigkeit zu vermitteln, wird ein Verschleissfaktor errechnet, der den Gewichtsverlust pro 1000 Prüfzyklen unter bestimmten Prüfbedingungen darstellt. Quantitativer oder totaler Verschleiss, wie etwa der einer Schutzlackierung, kann vom Zähler bei beginnender Abtragung etwa beim Erscheinen einer kleinen, den Untergrund blosslegenden Abriebstelle abgelesen werden.

Dekorative Muster mit transparentem Schutzüberzug werden normalerweise solange bearbeitet, bis das Dekor unansehnlich wird.

Die Methoden geben ein zahlenmässiges Ergebnis, welches mit den Endergebnissen anderer Prüfungen unter gleichen Bedingungen vergleichbar ist. **Leserdienst 32**

### Garlock Garflo-Pumpe

Die Garflo-Pumpe ist eine einzigartige Konstruktion, vollkommen stopfbüchlos und hat fast keine bewegten Teile im Kontakt mit der gepumpten Flüssigkeit. Sie wurde speziell entwickelt, um Verschleiss und Leckagen, wie sie bei Rotations- und Kolbenpumpen üblich sind, zu vermeiden, sowie um Membranbrüche bei Membranpumpen vollkommen auszuschalten.

#### Besondere Merkmale:

Stopfbüchlos – ausfallsicher – trockenlaufsicher – unterhaltsfrei – selbstansaugend – robuste Baukasten-Konstruktion – einfache Installation – druckluftbetrieben – feuer- und explosionsicher – nicht überlastbar – stufenlos regulierbar – schonende Förderung – positive Verdrängung – keine Kavitation.

#### Anwendung:

Die Garflo-Pumpe eignet sich besonders für folgende Medien:

abrasive, dickflüssige, korrosive, giftige, scherungempfindliche, reinheitsempfindliche, instabile, halb feste und explosive Medien. **Leserdienst 33**

### Thommen Druckschalter Typen 105.07

Die Abteilung Thommen Instrumente der Revue Thommen AG wurde durch die Verfügbarkeit neuer preiswerter Schlitzinitiatoren in die Lage versetzt, ihre Druckschalter wesentlich zu verbilligen. Zum Preise der bisherigen mechanischen Grenzwertschalter werden heute elektronische gleicher Qualität wie bisher geliefert.

Die Kapsel feder-Manometer mit den Frontmassen 96 × 96 mm melden min. und/oder max. Grenzwerte von Messbereichen ab 0 ... 0,5 mbar. Sind sind geeignet zur Messung von Druck, Unterdruck, Differenz- und Absolutdruck. Vier verschiedene Farbkombinationen von Zifferblatt und Zeiger sind lieferbar.

Die Grenzwertschalter arbeiten in zweidräger Verbindung mit (Ex) eigensicheren Transistor-Verstärkern nach den Namur-



Empfehlungen (DIN 19234). Eine besondere Genehmigung für den Einsatz in (Ex) Anlagen ist nur für die Gefahrenklasse 0 erforderlich.

Rationalisierungsmassnahmen bei der Herstellung und Montage haben auch eine teilweise drastische Preissenkung der übrigen Instrumente der Typenreihe 105, wie Anzeigeeinstrumente und Messumformer erlaubt.

Die technischen Daten der Instrumente können der Dokumentation 105 entnommen werden. Diese kann angefordert werden mit: **Leserdienst 34**

## Neue Firmenschriften

### Oligomer-Analyse mittels Flüssigkeits-Chromatographie

In einer neuen von Perkin-Elmer herausgegebenen Abhandlung wird dargelegt, wie die Flüssigkeits-Chromatographie auf dem Gebiet der hitzehärtbaren polymeren Kunstharze und Epoxydklebstoffe die Möglichkeiten der Analyse vergrössert. Es wird darin die Trennung einzelner Oligomere und die Bestimmung von Verunreinigungen besprochen. In manchen Fällen lässt sich die isomere Verteilung einzelner Oligomere feststellen. Die Flüssigkeits-Chromatographie ist ein schnelles, bequemes und wirtschaftliches Verfahren zur Analyse der Komponenten eines komplexen Gemisches und kann jede Komponente in einer für die Infrarot-Analyse geeigneten Menge liefern.

Es wird auch aufgezeigt, wie die Kombination von Flüssigkeits-Chromatographie und Infrarot-Analyse die Grundlage für eine höchst empfindliche und selektive Technik der Analyse und laufenden Qualitätskontrolle eines breiten Spektrums von polymeren Stoffen bildet.

Einzelne Oligomere, Zusätze oder die Mengen von Ausgangsmaterial, die keine Reaktion eingegangen sind, lassen sich dank der Flüssigkeits-Chromatographie prüfen. Mit Hilfe eines UV-Detektors variabler Wellenlänge lässt sich die Reinheit abgetrennter Komponenten direkt beim Austritt aus der Säule bestimmen.

Die in englischer Sprache vorliegende Abhandlung (No. LCAS-59) erhalten Sie mit: **Leserdienst 35**

### Neuer Schott-Katalog für den Anlagen- und Apparatebau in Chemie und Pharmazie

Speziell für den Anlagen- und Apparatebau in Chemie und Pharmazie ist die verbesserte Neuauflage des 200 Seiten umfassenden Schott-Kataloges konzipiert worden. Im praktischen DIN-A-4-Ringordner wird das komplette Fertigungsprogramm übersichtlich und ausführlich dargestellt. Zahlreiche Beispiele und grossformatige, teils farbige Abbildungen zeigen die betriebssichere Anwendung hochwertiger Werkstoffe wie z.B. Borosilicatglas «Duran», Tantal, Titan, Graphit und PTFE in der Thermischen Verfahrenstechnik und geben dabei wertvolle Anregungen für die Planung von Anlagen für hochreine und extrem korrosive Produkte. Darüber hinaus wird in dem umfangreichen Informationsteil alles Wissenswerte zur Planung und Auslegung korrosionsfester Chemieanlagen dargelegt.

Empfänger des Kataloges werden ständig über Änderungen und Ergänzungen des Lieferprogramms unterrichtet und erhalten die Nachträge vom Geschäftsbereich Chemie des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Mainz, zugesandt.

**Leserdienst 36**

### Eine interessante Maag-Broschüre für den Konstrukteur

Für jeden Konstrukteur stellt sich eines Tages die Frage nach der ökonomischsten Pumpenlösung für Schmierung und Hydraulik. In einer neuen 32 seitigen Broschüre gibt die MAAG-Zahnräder AG eine Antwort darauf: Am Beispiel der universell einsetzbaren NNP-Hydro lub-Zahnradpumpen werden hier in informativer und übersichtlicher Form Themen behandelt, die für jeden Konstrukteur von Interesse sind: Welches sind die Einsatzgebiete? Welche Bauformen sind möglich? Wie können Einbau und Betrieb rationell abgewickelt werden? Wie lassen sich Störungen beheben? usw. Grafiken und technische Zeichnungen ergänzen dabei die technischen Informationen.

Die Broschüre ist in deutsch, französisch, italienisch und englisch erhältlich und kann bezogen werden mit: **Leserdienst 37**

### Neue Firmenschrift

Das in Zürich domizilierte Departement Umwelttechnik der von Roll AG legt eine Informationsschrift zum Thema «Bewährte und neuentwickelte Klärschlamm-Behandlungsverfahren» auf. Umfang: 11 Seiten A4. Bestellung mittels **Leserdienst 38**

## Berichte, Informationen

### Kohle-Transport in Pipelines hat eine grosse Zukunft

Mit dem weltweiten Anwachsen des Kohlebedarfes stellt sich immer mehr die Frage nach einer Verbesserung des Transportes und der möglichen Kapazitätserweiterung. Nach Ansicht des international anerkannten Verkehrsexperten, Dipl. Ing. D. Papageorges, Lüttich, werden Kohle-Pipelines in Zukunft eine immer bedeutender werdende Rolle spielen. Diese Annahme beruht auf den Erfahrungen die in den USA mit der Kohle-Pipeline «Black-Mesa» gemacht wurden, über welche jährlich rund 5 Mio. Tonnen Kohle aus der Kayenta-Zeche über eine Distanz von 440 km zu einem Kraftwerk am Colorado-River geliefert werden. Interessant ist dabei, dass mit dieser Transportart der Strom weniger kostet, als wenn dieser direkt bei der Zeche erzeugt und mit Hilfe einer Fernleitung weitergeleitet würde.

Dank der positiven Erfahrungen ist bereits mit der Planung einer weiteren 38"-Rohrleitung, über welche jährlich 25 Mio. Tonnen Kohle aus Zechen in Wyoming über eine Distanz von 1600 km zu den Kraft-

werken in Arkansas geliefert werden sollen, begonnen worden. Aufgrund der vorgenommenen Berechnungen können die anfallenden Transportkosten mit jenen von 150000-t-Schiffen verglichen werden.

Der neugegründete amerikanische Verband für den Kohletransport in Pipelines hat bereits zahlreiche weitere Projekte vorgelegt, die allein in den USA und in Kanada eine Grössenordnung von 100 Mio. Tonnen Gesamttransportvolumen bei einem Pipeline-netz von 6000 km Länge vorsehen.

Das Prinzip des Kohletransportes in Pipelines ist einfach: Die Kohle wird vor dem Transport in kleine Stücke gebrochen, deren Grösse u. a. vom spezifischen Gewicht der Kohle, dem Durchmesser und der Länge der Pipeline abhängig ist. Anschliessend werden die Kohlestücke mit einer Trägerflüssigkeit (Wasser) im Verhältnis von etwa 50 zu 50 Prozent gemischt und in die Pipeline eingespeist. Die Transportgeschwindigkeit beträgt bei den bekannten Anlagen 4 bis 7 km pro Stunde, womit die Kohlepartikel in der Schwebe gehalten, die Erosion an den Leitungswänden verringert und Landungsverluste vermindert werden können.

Auch in Westeuropa wird in jüngster Zeit immer mehr das Projekt einer Verbindung der grossen Industriezentren mit einem Netz von solchen Pipelines diskutiert. Es bestehen Pläne, das Ruhrgebiet mit Rotterdam, – über Lüttich, Charleroi und Valenciennes – einerseits, und Le Havre und Dünkirchen andererseits – über Luxemburg, Saarbrücken, Nancy – zu verbinden. Die Einrichtung von Querverbindungen zwischen Rotterdam und Antwerpen, Lüttich, Charleroi und Dünkirchen würde sich anbieten.

Als erste Kohle-Pipeline Europas befindet sich eine Rohrleitung von den Kohlegruben bei Kattowitz in Polen über Österreich nach dem Adria-hafen Triest zur Zeit im Bau.

Der Transport von Kohle (und anderen Stoffen) in Pipelines ermöglicht nicht nur bedeutende Kosteneinsparungen, sondern erfüllt zugleich die berechtigten Forderungen des Umweltschutzes, da damit Strassen, Schienen und Kanäle nicht verschmutzt werden, Rauch und Verkehrslärm entfallen und die Landschaft nicht durch störende Hochspannungsleitungen beeinträchtigt wird.

## Chemie-Wirtschaft

### Die Chemie im September: Unterdurchschnittlicher Aussenhandel

Im September hat die schweizerische chemische Industrie Produkte im Wert von 652,8 Millionen exportiert, was, verglichen mit dem Vorjahresmonat, einer Erhöhung von 2,9% entspricht. Gesamthaft haben sich jedoch die schweizerischen Exporte sechs Mal schneller, d. h. um 18,2% erhöht und damit 3,67 Milliarden Franken erreicht. Diese für die Chemie wenig erfreuliche Tatsache ist in erster Linie der Stagnation der Exporte von organischen chemischen Erzeugnissen (-0,1%), aber auch einem merklichen Rückgang der Farbstoffexporte (-11,6%) anzulasten. Die relativ gute Entwicklung der Pharmaexporte (+9%), der Kunststoffausfuhr (+16,9%) und der Ausfuhr von Textilhilfsmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln usw. (+21,1%) genügen selbstverständlich nicht, um die Zuwachsrate der Chemieexporte auf das Niveau der gesamtschweizerischen Ausfuhr zu bringen.

#### Importe: die Situation ist etwas besser

Für denselben Monat September blieb die Importzunahme der chemischen Produkte (auf 429 Millionen Franken) ebenfalls hinter der Zuwachsrate des schweizerischen Gesamtimports zurück, wobei aber das Gefälle wesentlich weniger steil war als im Export (+9,5% für die Chemie verglichen mit +12,6% für das Schweizer Gesamttotal).

IC

### Neue Gesellschaftsstruktur der Ciba-Geigy in Deutschland

Die Gründung der von Bayer und Ciba-Geigy gemeinsam betriebenen Schelde Chemie Brunsbüttel GmbH hat dem Basler Chemiekonzern Anlass zu einer partiellen Neugestaltung der Struktur seiner Niederlassungen in Deutschland gegeben. Vorgeesehen ist die Errichtung der «Ciba-Geigy Holding GmbH» mit Sitz in Rheinfelden/Baden, die den auf diese Firma entfallenden Anteil an der Schelde-Chemie übernehmen und sich mehrheitlich an der «Ciba-Geigy Marienberg GmbH» und an der «Ilford GmbH» beteiligen soll. Wie die Konzernleitung mitteilt, wird diese Neuorganisation zu keinem personellen Wechsel und zu keiner Änderung von Arbeitsplätzen bei den beiden letztgenannten Gesellschaften führen.

### Kohlechemiekomplex würde 5000 Arbeitsplätze schaffen

In einer kürzlich von der Kernforschungsanlage Jülich (BRD) veröffentlichten Studie kommen die beauftragten Wissenschaftler zum Schluss, dass die veränderten Bedingungen auf dem Energie- und Rohstoffmarkt das Saarland für die Errichtung eines Industrie-komplexes zur Veredelung von Kohle geradezu prädestinieren. Mit einem solchen Kohlechemiekomplex könnten rund 5000 Arbeitsplätze geschaffen werden, wo-

mit die hohe Arbeitslosenquote infolge der Stahlkrise reduziert werden könnte. Nach übereinstimmenden Meinungen der Fachleute könnte Kohle bereits in drei Jahren wirtschaftlich vergast werden.

### Lizenzverträge zwischen Luwa AG, Verfahrenstechnik Zürich, und Polytechna \* in Prag unterzeichnet

Über ein neues Konzept in der Absorptionstechnik, welches vor allem im Bereiche der Umwelttechnik seine Anwendung findet, wurde zwischen den beiden Firmen Luwa AG, Verfahrenstechnik, Zürich, und Polytechna in Prag ein Lizenzvertrag unterzeichnet. Die Luwa AG hat somit die weltweiten Rechte für den Vertrieb einer patentierten Vorrichtung zur Intensivbehandlung von Abluftströmen erworben und sieht damit verschiedene Umweltprobleme wirtschaftlicher zu lösen. Bereits vor Jahren hat die Luwa AG mit der gleichen Stelle einen Lizenzvertrag über den Bau und Vertrieb von Flüssig-Flüssig-Extraktoren erworben, auch dieser Vertrag wurde erneuert und à jour gebracht. Die Extraktoren finden ihre Anwendung hauptsächlich in der Grosschemie und werden in einigen chemischen Prozessen als standardisierte Verfahrensstufen mit Erfolg eingesetzt.

\* Polytechna, Aussenhandelsunternehmen für Vermittlung technischer Zusammenarbeit.

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

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

A		Fleury J.-P.	C 143	Laggner P.	C 228	Rowe P.N.	A 469
Acklin W.	C 63	Fontana P.	D 274	Landy J.-Cl.	C 480	Rutishauser M.	E 32
Ahlbrecht H.	A 391	Fráter G.	C 63	Lehmkuhl H.	C 408	Ryser P.	C 57
Alder H.P.	D 271	Frey A.	B 333	Lemann M.	A 325	S	
Almonti R.	C 479	G		Leuenberger C.	C 65	Sallaly M.	D 282
Anderegg P.	C 480	Ganter C.	C 60, 61	Leumann P.	D 447	Sandmann U.	B 49
Ammann W.	C 61	Gastambide B.	B 8	Leutwyler S.	C 58, B 475	Saemann R.	D 269
Arigoni D.	C 62, 63	Gerber W.H.	C 57	Lottaz A.	B 180	Siegenthaler H.-F.	B 262
B		Godtfredsen S.	C 62	Lukáč J.	B 138	Simon W.	B 50, B 404
Balli H.	C 336	Grabowski St.	C 139	Lüthi J.E.	B 278	Sprecher C.A.	C 68
Berthou H.	B 12, B 223	Grassmann P.	A 295	Lindenmann W.A.	D 281	Sucrow W.	B 49
Beuggert H.	D 447	Grob G.	A 175	Luder J.	A 296	Suhr H.	C 365
Beutler A.	B 179	Grob K.	A 175, C 366	M		Sch/ St	
Blaudszyn J.-P.	C 59	Grob C.A.	E 80	Mäcke H.	B 10	Schek L.M.	D 69
Bobst A.M.	C 141	Grüniger H.R.	C 58	Maciejewski C.	B 8	Schindler J.G.	B 404
de Boer Th.J.	C 483	Gubler B.A.	D 148	Marincek B.	A 41	Schindler O.	B 362
Bond G.C.	C 410	Gutmann V.	A 1, 431	Mazenod F.	C 67	Schindler P.W.	B 223
Börnstein A.	B 12	Gut G.	D 19, 22	Meier H.	D 19	Schmid H. †	E 81, B 138
Boschung A.F.	C 60	Guyer A.	D 268	Meier P.C.	B 50	Schmidt E.	B 262
Bosset J.O.	C 480	H		Meier T.	B 50	Schudel P.	D 155
Brodmann M.T.	D 276	Häfliger H.	C 57	Merian E.	C 144, D 229	Schlatter Ch.	C 479
vom Bruck C.G.	C 479	Hadjipetrou S.	C 480	Meyer R.	C 55	Schlegel W.	D 151
Brunner A.	E 120	Härter H.P.	B 362	Mohn E.	C 337	Schlosser M.	B 219
Buchholz K.	D 27	Hagenbuch J.P.	B 136	Moser A.	D 116	Schmid H. †	E 81, B 138
Buck A.	A 296, D 414	Halwachs W.	D 114	Müller P.	C 67, A 209	Schmid E.	B 262
Bühlmann Th.	D 22	Hansen H.-J.	B 46	N		Schumacher E.C	57, 58, B 475
Bunton C.A.	C 101	Hauffe K.	C 485	Nene D.M.	B 330	Schur F.	C 480
Bühler B.	A 307	Heck R.F.	C 409	Neuenschwander M.	B 333	Stebler A.	B 179
Bürge G.	C 182	Heimgartner H.	C 66, B 138	Neusser H.J.	C 15	Stijve T.	C 481
Büttiker R.	A 301	Herren E.	A 321	Nitschmann H.	E 33	Stoll W.G.	E 120
Burger U.	C 59, 67	Herrmann A.	C 58	Nyfelner B.	C 480	Strackenbrock K.	C 480
C		Hochreuter R.	D 367	O		Strumillo C.	C 139
Calzaferri G.	C 58	Hoesch L.	C 65	Obrecht J.P.	C 62	T	
Capraro H.-G.	C 60	Huisgen R.	C 13	Osborn J.A.	C 408	Thalmann N.	B 361
de Carli M.	D 280	I		Osman M.A.	A 253	Treibs W.	C 64
Carter R.	D 109	Iwasaki S.	C 62	Osswald H.F.	B 50	Trouilhet Y.	A 312
Chaloupka S.	C 66	J		P		V	
Chandrasekhar B.P.	C 66	Jefford C.W.	C 59, 60	Perlberger J.-C.	C 59	Vittorelli P.	C 66
Clerc J.T.	A 353	Johns W.R.	D 75	Pfenninger H.	C 480	Vogel P.	C 53, B 136
Covelli B.A	307, A 317, A 321	Johnson A.W.	C 142	Pfund R.A.	C 61	W	
Cupelin F.	C 480	Johnson K.H.	C 411	Philippossian G.	C 481	Wagnière G.	E 121
D		Jolidon S.	B 46	von Planta L.	E 120	Walther P.	D 282
Daeniker H.U.	D 146	Jørgensen C.K.	B 12, B 223, B 445	Plattner E.	A 431	Weber J.	B 361
Dememoht J.	C 480	K		Prabucki A.L.	C 480	Webster C.	D 488
Dennhardt R.	B 404	Kaden Th.A.	C 57, B 220, B 442	Prenosil J.E.	D 109	Weibel F.	C 63
Diserens J.M.	C 481	Karpf M.	C 65	Purcell W.P.	C 482	Wentrup-Byrne E.	C 67
Dohner R.E.	B 50	Klaus R.O.	C 61	Q		Wentrup C.	C 67, A 258
Dreiding A.S.	C 65	Koeppel W.E.	D 270	Quinkert G.	C 225	Widmer F.	A 307, A 312, A 317, A 325
Dreier J.	A 321	Kohler P.	C 481	R		Willi A.V.	A 93
Dreier W.	D 269	König H.	D 103	Reed X.B.	D 17	Wieland P.	C 339
Dunn I.J.	D 109	Konecny J.	D 107	Reich H.U.	D 275	Wöste L.	C 58
Durisch W.	A 296, D 414	Konsinka J.	C 480	Reichen W.	C 64	Wolf P.U.	B 223
E		Krasnobajew V.	D 110	Reisfeld R.	B 12	Z	
Egli M.	D 22	Kratz E.	D 273	Resch G.	A 431	Zimmer H.	B 330
Elias H.G.	C 339	L		Reuss M.	D 27	von Zelewsky A.	C 145, B 180
Eicke H.-F.	C 265	Labhart H. †	A 89, E 121	Riedo T.J.	B 220	Zuberbühler A.D.	C 68, B 442
F				Rimbault C.G.	C 59	Zwicky H.	D 372
Fallab S.	B 10			Rose L.M.	D 75	Zwicky J.J.	D 22
Felix P.C.	D 277						

## Sachverzeichnis Table des matières Subject Index

- A Forschung, Wissenschaft  
 B Kurze Mitteilungen  
 C Vortragsreferate  
 D Praxis, Technik  
 E Chronik  
 F Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

A			
Abbaubarkeit, Methoden zur Bestimmung der biologischen - organischer Verbindungen	D 367	Chemische Gesellschaft Fribourg	C 15, 336, 339
Abfallstoffe, Lagerung nuklearer -	D 242	Chemische Gesellschaft Zürich	C 142, 365, 483
Alkensäure, Raumisomere - in teilhydriertem Sonnenblumenöl	C 480	chemischen Produktionsprozessen -, Checklisten für die Automatisierung von - ein Hilfsmittel für die Projektbearbeitung	D 189
Alkoholoxydation, Der Mechanismus der - durch Chromsäure	A 209	chemischen Technologie, Neue Akzente der - im Rahmen einer veränderten industriellen Umwelt	D 269
Aluminiumgewinnungsverfahren, Überblick über neue -	D 271	chemischen Zwischenprodukten, Charakteristika und Problematik des Geschäfts mit -	D 282
Ammoniakanalyse, Die gravimetrische - mit Nessler's Reagenz und ihre Anwendung zu quantitativen Analysen der Harnstoffschmelze	D 414	Chronik	E 33, 80, 120, 164, 197, 243, 286, 341, 381, 423, 455, 491
Aromen, Anwendung von - in Lebensmitteln und Getränken	D 148	chromatographie en phase gazeuse, Dosages des faibles concentrations de selenium dans différents substrats par -	C 481
Aromen, Forschung auf dem Gebiet der -	D 155	$\alpha$ -Chymotrypsin -, Trägergebundenes - Katalysatoreffektivität und ihr Einfluss auf enzymkinetische Parameter	D 114
Aromen-Entwicklung und Aromen-Produktion	D 151	computer determination of rate constants, On-line - from stopped flow data by a nonlinear least square method	B 442
Aromenindustrie, Allgemeine Bemerkungen zur - Was sind Aromen? Warum stellt man sie industriell her?	D 146	Computer Flowheeting, Present Applications and Future Trends in -: The Case for Program Interchange and Standardisation	D 75
Automation in der chemischen Analyse	D 103	$(^3\text{CT})\text{Ru}(\text{Bipy})_3^{2+}$ , Heterogeneous and Homogeneous Quenching of - as observed in a Photogalvanic Cell	C 180
Azulenen, Autoxydation von - Di-, Tetra- und Hexaoxid aus kristallisierten Guajazulen	C 64	Cu(II)-Komplexe eines komplexonähnlichen Makrozyklus	C 57
B		Cyclization, The - of Linalool to $\alpha$ -Terpineol: Stereochemical Course of the Reaction	C 62
Basler Chemische Gesellschaft	C 144, 225	2+2-Cycloadditionen über polare Zwischenstufen	C 13
Benzvalens, Die Übergangsmetall-induzierte Entartung und Isomerisierung des -	C 67	D	
Berichte, Informationen	F 39, 87, 130, 173, 207, 252, 293, 430, 466, 500	Desoxybenzoins and Indoles, Syntheses with $\alpha$ -Heterosubstituted Phosphate Carbanions VI	B 330
Berner Chemische Gesellschaft	C 13, 228, 265, 366	1,4-Diazepino [1,2-a]-indolen, Synthese von -	B 362
Bierherstellung, Serologischer Nachweis einer Mitverwendung von Mais oder Reis bei der -	C 480	3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2 H-azirin, Additionsreaktionen mit -	C 66
Biochemische Vereinigung Bern	C 141	diméthylène-2,3 norbornanes -, L'anion fluorure comme base en synthèse organique: méthylation des cycloalcanediols-1,2 par le dichlorométhane; nouvelle méthode de préparation des -	B 136
Biosynthese von Paspalin, Zur - und verwandten Metaboliten aus Claviceps paspali	C 63	Dimethylidène-2,3 Norbornanes, Les - et Tetramethylidène-2,3,5,6 Norbornanes	C 53
Buchbesprechungen	E 34, 81, 122, 165, 198, 245, 287, 341, 381, 424, 456, 492	3,10-Dioxa-diamantan, Synthesen von -	C 61
C		Dosage en „flow continu“ du fluor. Comparaison de méthodes colorimétriques et potentiométriques	C 480
carbocations, Transposition des - du type cage dans l'acide magique	C 59	Dünnschichtapparaten, Verweilzeit in -	A 317
Catalysis, Heterogeneous -	C 411	E	
Catalysis, Connections between Homogeneous and Heterogeneous -	C 410	Electronic Densities, Three-Dimensional Plots of - and Related Contour Levels	B 361
Catalysis: Synthetic Application of Homogeneous - Present and Future Prospects	C 409	Eliminierung, Der Übergangszustand der bimolekularen - (E2-Reaktion) aufgrund neuerer kinetischer Isotopeneffektstudien	A 93
Catalysis, Principles of Homogeneous - involving Transition Metal Catalysts	C 408	Ellen, Ungleiche -	D 422
C-C-Verknüpfungen durch Addition von organischen Verbindungen der Hauptgruppenmetalle an Olefine	C 408	Emballage, Mesure de la perméabilité à l'O <sub>2</sub> sur matériau à plat taux d'oxygène dans un -	C 479
Chargen-Prozessen, Computer-Regelung von -	D 276	Enaminchemie, 3-Metallierte Enamine als Homoenolate - Eine neue Entwicklung in der	A 391
Chemical Reactors, Bubbling Gas Fluidised Beds as -	A 469		
Chemie bei sehr hohen Drücken	D 488		
Chemie-Dissertationen 1976	C 184		
Chemie-Wirtschaft	F 40, 87, 130, 173, 208, 252, 351, 390, 430, 467, 500		

Energiesparen, Aktion für das - auf nationaler Ebene	D 453	Interkama 77	F 384
Energy Surface Interconverting, The Completely Reversible C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> - Fulvenallene, Benzocyclopropene and Phenylcarbene	C 67	Interkama 77, Rückblick auf die -	F 459
Entwickelbarkeit des Schleiers und des latenten Bildes, Die Natur der - nach elektrochemischen Untersuchungen	C 182	Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie 1977, Generalversammlung der -	D 421
Enzyme Engineering, Recent Progress in -	D 107	Ion Activities, Flow-Through System of High Stability for the Measurement of - in Clinical Chemistry	B 50
Enzyme, Über die trägergebundenen - Glucose- Oxidase/Katalase und ihre Desaktivierung	D 109	Ion Pairing and Outer Sphere Effect	A 1
Erdgaslieferungen, Beginn neuer - durch die Ruhrgas an die Schweiz	D 453	interstellaren Raum-, Chemie im -	A 131
ETH, der Forschungsbericht 1976/1977 der - Zürich	D 453	K	
ETH-Zürich, 35. Promotionsfeier an der -	D 79	Katalysatorteilchen, Verbesserte Kriterien für eindeutige Felder in einem -	D 17
Etudes Stéréochimiques, chimie Organique --. XIII. Réactions de bromolactionisation en série résinique	B 8	Kernenergiewerke in der Schweiz 1976	D 453
F		Kinetik, Beitrag zur - der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxid mit Ammoniak an einem Platinkatalysator	D 19
Fallfilme, Vorschlag zur Berechnung beheizter kriechender	A 321	Kobalt (II)-Chelate, Über Reaktionen oxygenierter -VIII. Stereochemischer Verlauf der Oxygenierung des Tris (2-aminoäthyl)amin-Kobalt (II)-Ions	B10
Farbbildern, Ein ladungsfreies elektrophotographisches Verfahren zur Wiedergabe von - ab Diapositiven	C 337	Kohlenstoffasern, Neue Verwendungszwecke für -	D 454
Farbstofflaser, Verbesserter - für Molekularstrahl-Spektroskopie	C 58	Kontron AG	F 388
Flammenuntersuchungen mit dem Laser	D 420	Korrosion und Korrosionsschutz, Neue Erkenntnisse über - in industriellen Gasturbinen	D 277
Flash Pyrolysis - Synthetic and Mechanistic Aspects	A 258	L	
Fliegenpilzes, Die Farbstoffe des - neues aus einem alten Kapitel der Naturstoffchemie	D 488	Laboratoriums- und Apparatechnik	F 35, 83, 123, 166, 200, 247, 289, 426, 495
Flüssigkristalle und ihre Anwendungen -	A 253	Lactase-, PAG-immobilisierte - Anwendungsmöglichkeit zur Hydrolyse von Lactose in Molken	D 110
Forschung, Die chemische - im Spannungsfeld von Rohstoff-, Energie- und Umweltproblemen	D 487	Lebensmittelverpackungen, Beispiele produktbezogener Optimierung von -	C 480
Free Stream Turbulence, The Effect of - on the Momentum, Heat and Transfer During Flow Past Sphere	C 139	Lebensmittelverpackungen, Beurteilung der Toxikologie von -	C 479
G		Lithentwicklung, Mechanismen der -	D 372
Generalversammlungen	F 294	Löschmittel, Einsatzgrenzen halogenerter Kohlenwasserstoffe als -	D 281
Gesellschaft Deutscher Chemiker	D 486	M	
Glasfaserkabel, Laserstrahl-Fernsprecher mit -	D 420	macrocyclic ligands, Complexes with-, VIII. Stability of the Cu(II) complexes with 1,4,7-triazacyclododecane and 1,5,9-triaza- cyclododecane	B 220
Glaskapillar-Gaschromatographie: Modeboom oder Durchbruch?	C 366	Makromolekülen, Assoziation von - und Tensiden	C 339
Glaskapillarsäulen, Ein neues Herstellungsverfahren für -	A 175	Maleinsäureanhydrid, Butan als Ausgangsprodukt für - mellitic acid, The acid dissociation constants of -	D 274 B 179
Glucoseoxidase, Kopplung von Stofftransport, Reaktion und Desaktivierung bei trägergebundener - und Katalase	D 27	metallischer Werkstoffe, Herstellungsmöglichkeiten - (besonders der Stähle) mit sehr engen Eigenschaften- Toleranzen	A 41
H		Mess- und Regeltechnik	F 171
Härmoanalyse, Kontinuierliche ionenselektive und elektrochemisch-enzymatische Direktmessung am Menschen. - von Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>++</sup> und $\beta$ -D-Glucose	B 404	Methylengruppen, Metallionen-katalysierte Oxidation von aktiven -	C 68
Harnstoffsynthese-Bedingungen, Der Gleichgewichtsdruck der Systeme CO <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O bei -	A 296	Micellar Catalysis and Inhibition	C 101
Helium, 25 Jahre flüssiges - in der Schweiz	D 421	Micelles: formation, stability and background for possible applications	C 265
heterogener Reaktionen, Reaktionstechnik - an Feststoffen	D 17, 107	Molecular Associations, A Spin Probe Approach for Characterizing - in Biological Systems	C 141
3-Hetero-wurtzitane	C 61	Müllverwertungsmethode, Neue -	D 280
Hochvakuumthermolysen von Oxadiazolonen und Oxazolonen; neue Synthesewege zu Indazolen, Cyanamiden und Arylacetylenen	C 64	Molecules, The Design of - for Biology: Atomic Architecture	C 482
hydrocarbons, Quantitative analysis of - in sewage sludge from waste water purification stations	C 480	„Münchnon“ und Cyclopentadienchinon -, Thermolyse des 1 + 1-Adduktes aus -	B 138
Hydroperoxidation of Bicyclic Olefins with Singlet Oxygen	C 59	N	
I		Nachbargruppeneffekte bei 2,7-Dihetero- isotwistanen und -twistanen	C 60
Indazoloquinones, Synthesis of -	B 49	N-Acylimidazolonen, Photoisomerisierung und Photoabbau von -	C 62
Ineltec	F 344	N-Allyl-anilin, Thermische und säurekatalysierte Umlagerung von - und Derivaten	B 46
Institut für Toxikologie, Das - erstmal der Öffentlichkeit präsentiert	D 196		

## VI

natürlicher Gewässer, Die Beeinträchtigung - durch die Zivilisation - Ökologische Gesichtspunkte	D 195	Quantenchemie von Metallmolekülen	C 57
Neue Adresse	F 429	Quecksilberbelastung, Die - unserer Gewässer an einem Beispiel	D 447
Neue Firmenschriften	F 429, 499	R	
Neue Vertretungen	F 388, 429	Radioaktive Abfälle: weitere Lösung aus Schweden	D 380
Neue Zeitschriften	E 122	Reaktionsparametern, Computerprogramm zur Bestimmung von - aus nicht-isothermen Konzentrations- und Temperaturdaten	D 22
<sup>15</sup> N-markierten 1-Phthalimido-aziminen, Synthese, Eigenschaften und thermische Fragmentierung von zweifach -	C 65	S	
Nonaheptafulvalen-Vorstufen, Synthese von -	B 333	Sauerstoffträger	C 145
Notizen	D 106	Seenforschungslaboratoriums, Einweihung des - der EAWAG in Kastanienbaum	D 285
O		Sesquiterpenen:, Elektrocyclisierung in der Synthese von - ( $\pm$ ) Zingiberen,, ( $\pm$ ) epi- Zingiberen und ( $\pm$ ) $\alpha$ -Chemigren	C 63
Oberflächenverbindungen, Koordinativ ungesättigte -	D 487	Small Rings, Under the Influence of -	C 485
Oekologie des fossil gefeuerten Kraftwerks	D 278	Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne	C 139, 339, 482
Omegaphorese, Prinzip und Anwendungen	C 57	Spectroscopie, La - au laser permet d'entendre les molecules	D 488
Organoboranes in Synthetic Organic Chemistry	C 339	Spektreninterpretation, Computerunterstützte - für die Strukturauflklärung organischer Verbindungen	A 353
P		Sprühurmes, Eine einfache Rechenmethode zur Bestimmung der Hydrodynamik eines -	A 307
Patentinformation und -dokumentation, Ausschuss für -	D 380	Suspensionstropfen, Erzeugung von - gleicher Grösse und deren Trocknung zu einheitlichem Granulat	A 301
perépoxydes, Les - existent-ils?	C 60	Schwarzbrenner, Neues Verfahren schwedischer -	D 420
Phosphor-Betaine als Wittig-Zwischenstufen: Es gibt sie doch!	B 219	Schweizerischer Chemiker Verband, Mitteilungen des	E 31, 80, 120, 163, 197, 243, 286, 341, 423, 455, 491
Photochemische Primärprozesse in Lösung	A 89	- Wintertagung und Generalversammlung	E 32
Photochemie und Naturstoffsynthese	C 225	- Der - im Jahre 1976	E 31
Photo-electron Spectra of Arsenic and Cadmium Selenides, Selenium and Germanium-Arsenic-Selenium Glasses	B 12	- Neue Mitglieder	E 32, 80, 120, 163, 197, 243, 286, 341, 455, 491
Photochromie, Inverse -	C 336	- Preise des - 1977	E 197
Photographisches Institut der ETH Zürich, 90 Jahre und 90 Jahre Schweizerischer Photographenverband	D 30	- Neuordnung der Arbeitslosenversicherung	E 197
Photographisches Kolloquium der ETH Zürich	C 337, 485	- Konstituierung des Vorstandes	E 243
photométrie de réflexion, Nouvelle cellule destinée à la détermination par - (méthode tristemulus) de la couleur d'échantillons opaques liquides, pâteux, granuleux ou pulvérulents. Exemples d'application à queques produits laitiers	C 480	- Schweizerisches Komitee für Chemie: Kommission für Unterrichtsfragen	E 243
2-Photonen-Spektroskopie, Experimente mit Lasern in spezifisch angeregten Zuständen: - in der molekularen Gasphase	C 15	- Herbsttagung des - vom 5. November 1977 im neuen Chemie-Gebäude der Universität Bern	E 423
Plasma-Lipoproteine, Über die Struktur der -	C 228	- Generalversammlung und Wintertagung 1978	E 491
Plasmaverfahren, Synthesen anorganischer und organischer Verbindungen mit Hilfe von -	C 365	Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie	D 285
Polymere, Reaktive -	D 488	Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Herbstversammlung der	D 490
Polymeric Sulfur Nitride, Investigations on -, (SN) <sub>x</sub> , and its Metallic Properties	D 487	Schweizerische Chemische Gesellschaft	C 53
Porphyrins and Related Ring Systems	C 142	Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie	C 479
Post-College Education for the Petroleum Processing and Chemical Industrie in the Arab World	D 282	Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Generalversammlung 1977 der -	D 421
Präzisionswaage, Von der Rechenmaschine zur elektronischen -	F 464	St	
Prix Roussel 1978	D 162	Staubabscheidung, Einfluss von Kondensationseffekten auf die -	A 325
Proteinasen in Hefe, Funktion und Kontrolle intrazellulärer -	D 488	Stereochemistry, Inadequate Modles of - Based on Kimball's Spheres and Pauli's Exclusion Principle	B 445
Prozessentwicklung am Beispiel der Regenerierung von Schwefelsäure	D 273	Structural Considerations about Liquid Water and Aqueous Solutions	A 431
Prozesskinetik, Planung von Experimenten zur Bestimmung von Modellparametern der - im Falle einer Multi-Gas-Substrat-Fermentation	D 115	Struktur und interne Bewegung von Molekülen	C 55
Pyrazines et de Ptéridines, Un Nouveau Synthon pour l'Elaboration de liaisons Carbone-Azote de la Synthèse de -	C 143	T	
Q		Thionin/Eisen, Neues über ein altes photochromes System	C 58
Qualitätskontrolle, Statistische - von Agrar-Spritzpulvern	D 69	Tonerdeindustrie, Neue Dimensionen in der -	D 270
		Trace Analysis of Metal Ions Using a Coulometric Thin Layer Flow Cell Technique	B 262
		Treibladungspulver-Stabilisatoren, Gaschromatographische Analyse von - und deren Folgeprodukte	D 275

Triglyceridbestimmung, Enzymatische - in Weichkäse - eine Schnellmethode zur Fettbestimmung in Milchprodukten	C 481	Verpackungsgesetzgebung, Die Wechselwirkung zwischen Lebensmittel und Verpackung und deren Auswirkung auf die europäische -	C 479
U		W	
Ultraschall, Mit - gegen verborgene Materialfehler	D 454	Wärmeaustausch an Nicht-Newtonschen Flüssigkeiten in Apparaten mit rotierenden Elementen	A 312
Umweltforschungsprojekte, Auswahlkriterien für relevante - insbesondere im Bereiche der Chemie	C 144, D 229	Wasserbindungsvermögen von Schweinefleisch, Zur Messung des -	C 480
Universität de Genève	C 101	X	
V		X-ray Induced Photo-electron Spectrometric Evidence for Heavy Metal Adsorption by Molybdenum Disulfide from Aqueous Solution	B 223
Veranstaltungen	E 33, 81, 121, 164, 197, 244, 287, 381, 423, 455, 491	Z	
Verfahrenstechnik	F 128, 206, 250, 291, 428, 463, 498	Zeolite, Photochemical/Thermal Cleavage of Water over Silver - -	B 475
Verband der Chemischen Industrie, Hundert Jahre - in der Bundesrepublik Deutschland	F 465	Zinkoxid, Triboelektrische Effekte an -	C 485

### Buchbesprechungen Livres commentés Book Reviews

Adamson, A.W., Physical Chemistry of Surfaces	494	Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie	
Bacon G.E., Neutron Scattering in Chemistry	457	- Teil 7, Bd. 28: Borverbindungen: Boroxide, Borsäuren, Borate	82
Badea F., Reaction Mechanisms in Organic Chemistry	457	- Teil 8, Bd. 33: Borverbindungen: Das Tetra- hydroborat - Ion und Derivate	82
Batzer H. und Lohse F., Einführung in die Makromolekulare Chemie	287	- Teil 9, Bd. 34: Borverbindungen: Bor-Halogen- Verbindungen	82
Becker R.S. und Wentworth W.E., Allgemeine Chemie	493	- Teil 12, Bd. 43: Borverbindungen: Carborane	424
Behrens D., Dechema-Werkstoff-Tabelle. Chemische Beständigkeit der Werkstoffe	246	- Teil 13, Bd. 44: Borverbindungen: Bor-Sauerstoff-Verbindungen	424
Beranek J., Rose K. und Winterstein G., Grundlagen der Wirbelschichttechnik. Band 5	288	- Teil B: Die Elemente: Sc, Y, La und Lanthanide	82
Bergmeyer H.-U. und Gawehn K., Grundlagen der enzymatischen Analyse	458	- Teil A, Bd. 41: Eisen-Organische Verbindungen	342
Bodanszky M., Klausner Y.S. und Ondetti M.A., Peptide Synthesen	245	- Teil B, Bd. 36: Eisen-Organische Verbindungen	34
Braun T. und Ghersini G., Extraction Chromatography. Journal of Chromatography Library. Vol. 2	198	- Vol. 5: Formula Index C <sub>8</sub> - C <sub>12</sub>	342
Butler A.R. and Perkins M.J., Organic Reaction Mechanisms	458	- Teil C: Die Verbindungen: Mangan	382
Campbell J.A., Allgemeine Chemie. Energetik, Dynamik und Struktur chemischer Systeme	199	- Teil B: Verbindungen von Molybdänoxiden mit Oxiden anderer Metalle	424
Daecke H., Isomerie	165	- Teil 4, Bd. 35: Organozinnhydride	424
Dauben W.G. et al., Organic Reactions. Vol. 23	342	- Ergänzungsband: Radium	342
- Organic Reactions. Vol. 24	424	- Teil C4: Halogenide	494
Davison A. et al., Topics in Current Chemistry. Vol. 65	34	- Teil C: Die Verbindungen	494
Davison A. et al., Topics in Current Chemistry. Vol. 66	293	- Teil B: Tellur, Lieferung 1: Verbindungen mit H, O und N	382
Diehl P., Fluck E. und Kosfeld R., NMR - Basic Principles and Progress. Vol. 10	246	- Teil C: Ternäre und polynäre Oxide des Thoriums	165
- NMR - Basic Principles and Progress. Vol. 11	198	- Teil B2, Bd. 38: Transurane, Binäre Legierungssysteme 1	382
- NMR - Basic Principles and Progress. Vol. 12	288	- Teil B3, Bd. 39: Transurane, Binäre Legierungssysteme 2	382
- NMR - Basic Principles and Progress. Vol. 13	288	- Teil 1, Bd. 40: Titan-Organische Verbindungen	456
Dunitz J.D. et al., Structure and Bonding. Vol. 26	198	- Vol. 6: Formula Index C <sub>13</sub> - C <sub>23</sub>	456
- Structure and Bonding. Vol. 27	165	- Teil A, 2a: Kosmochemie, Geochemie	456
- Structure and Bonding. Vol. 28	343	- Teil 10, Bd. 37: Borverbindungen	456
Engelhardt H., Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie 1. Auflage	457	- Teil 11, Bd. 42: Borverbindungen	456
Engelhardt H., Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie 2. Auflage	494	- Ergänzungsbd. 2 Hauptwerk: Radium und Isotope	456
Ernest I., Organische Reaktionsmechanismen	343	Gold V. und Bethell D., Advances in Physical Organic Chemistry	493
Fluck E. and Goldanski U.I., Modern Physics in Chemistry	493	Griffith E.J. and Grayson, Topics in Phosphorus Chemistry	341
Frei R.W. and Hutzinger O., Analytical Aspects of Mercury and Other Heavy Metals in the Environment	287	Griffith E.J., Colour and Constitution of Organic Molecules	492
		Gross R.W. and Bott J.F., Handbook of Chemical Lasers	458
		Holzbecher Z. et al., Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis	343
		Hudlicky M., Chemistry of Organic Fluorine Compounds	246
		Jakubek H.-D. und Jeschkeif H., Lexikon Biochemie	458

Knapman C.E.H., Gas and Liquid Chromatography Abstracts	493	Semenza G. and Carafoli E., Biochemistry of Membrane Transport	492
Lehmann T.A. und Bursley M.M., Ion Cyclotron Resonance Spectrometry	425	Sinha S.P. et al., Structure and Bonding. Vol. 30	382
Ma T.S. und Horala V., Microscale Manipulations in Chemistry	457	Schmidt A., Angewandte Elektrochemie	198
Mulay L.N. + Boudreaux E.A., Theory and Applications of Molecular Diamagnetism	198	Tietz N.W., Fundamentals of Clinical Chemistry	456
Natta G. und Farina M., Struktur und Verhalten von Molekülen im Raum	425	Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, - Band 11 und Band 12	381
Neckers D.C. and Doyle M.P., Organic Chemistry	492	Wagnière G.H., Lecture Notes in Chemistry	424
Patai S., The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups	246	Wegler R., Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel Band 3	457
Patai S., The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of Amidines and Imidates	493	Wegler R., Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel Band 4	492
		Wichterle I. et al., Vapor-Liquid-Equilibrium Data Bibliography	425
		Wittenberger W., Rechnen in der Chemie	199