

# 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. W. von Philipsborn, Zürich  
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  
Steinenbergstrasse 71  
CH-4532 Feldbrunnen, Tel. (065) 22 32 92

**Verlag, Abonnements, 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

Schweiz/Suisse/Switzerland sFr. 8.50  
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 9.–

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 Issue

Copyright by Schweizerischer Chemiker-Verband

Der Abdruck von Autorzusammenfassungen  
ist mit Quellenangabe gestattet  
La reproduction de sommaires d'auteurs  
soumis indication des sources  
Authors' Summaries may be reprinted  
by indication of the references



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

## Übersichtsarbeiten Comptes rendus Review Articles

## Forschung Wissenschaft

Bourne J.R. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Kristallwachstumskinetik	47
Calzaferri G. Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie	241
Duke A.J. The significance of isomerism and complexity on the performance of triaryl phosphate plasticisers in PVC	457
Dütsch H.U. Ozonschicht und stratosphärisches Spurensystem Gefährdet der Mensch die Ozonschicht?	149
Fabian J. The Absorption Colour of Organic Azo Compounds	323
Hartmann A. Chemie in der Schweiz	425
von Krevelen D.W. Crystallinity of Polymers and the Means to Influence the Crystallization Process	279
Nitschmann H. Die Chemischen Institute der Universität Bern – Gestern und Heute	20
Pletscher A. Wirkung von Neuropsychopharmaka auf die neurohumorale Übertragung	113
Rickli E.E. Plasminogen and Plasmin as Key-Substances within the Fibrinolytic System	15
Scheffold R. Institut für Organische Chemie der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern	27
Schindler P.W. und P.H. Santschi Unsere Seen aus der Sicht des Chemikers – Probleme der Chemischen Limnologie	1
Schlunegger U.P. Massenspektrometrie organischer Verbindungen an der Universität Bern	9
Schnecko H. Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Vernetzung von Elastomeren	385
Schumacher E. Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Philosophisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern	25
Schumacher E. Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie	193
Tamm C. Wissenschaft Chemie – Einblick in die Zukunft	428
Ties H. Verbesserung der Selektivität von Reaktionen durch Anwendung höchster Drucke	79
Zahler P. Institut für Biochemie der Philosophisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern	29

## 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		Fraade D.J.	D 98	Konstantinov I.	D 449	Regenass W.	D 65
Ackermann Th	D 65	Franks F.	C 221	Küng H.L.	D 506	Rickli E.E.	A 15
Albrecht W.	C 124	Fuhrer W.	D 401	Künzler U.	D 496	Richarz W.	D 335, D 437
Alder A.P.	B 464	G		L		Roos J.	D 66
Arber W.	E 450	Gampp H.	B 54	Laves F.H.	E 413	Rosmus P.	C 434
Arcamone F.	C 125	Gamsjäger H.	B 163	Lienhard U.	B 212, B 214	Rushton C.A.	D 354
B		Gejer G.	C 57	Lock J.	D 352	S	
Baertschi P.	B 163	Gibbon A.	D 351	Lüthi M.	D 296	Santschi P.H.	A 1
Bänninger A.	D 396	Giger G.K.	D 334	M		Schaltegger H.	E 412
Barone R.	B 216	Gilgen P.	D 302, D 345	Marti E.	D 65	Scheck L.M.	D 473
Battersby A.F.	C 56	Giovanoli R.	B 257	Manz P.	D 127	Scheffold R.	A 27
Bauder A.	C 93	Graf F.	E 138	Meier H.	C 124	Scherrer H.	C 64
Berg W.F.	E 105	Grätzel M.	D 60	Metzger J.	B 216	Schindler P.W.	A 1, B 166
Bert G.	C 434	Grell E.	D 65	Mohand S.	C 434	Schlunegger U.P.	A 9
Beutler P.	B 163	Güdel H.U.	C 126	Mukherjee-Müller G.	B 164	Schmid U.	B 165
Bock H.	C 434	Günthard H.H.	E 451	N		Schnecko H.	A 385
Bourg A.C.M.	B 166	H		Nägelin P.	D 129	Schumacher E.	A 25, A 193
Bourne J.R.	A 47	Habegger E.	D 334	Neuenschwander M.	B 212, B 214	Schwarzenbach G.	E 269
Bretscher H.	D 173, D 180	Hampai A.	B 465	Nibbering N.M.M.	C 62	Sokolov I.	B 122
Brogli F.	D 66	Hartmann A.	A 425	Nitsche R.	C 220	Solouki B.	C 434
Brütsch R.	B 257	Heigl A.	D 297, D 339	Nitschmann H.	A 20	Spach G.	C 123
Bühler H.	D 445	Heilbronner E.	E 451	le Noble W.J.	C 31	Stafford D.	D 231
C		Heimgartner H.	B 332, B 468	Nohe H.	C 260	Steglich W.	C 394
Calzaferri G.	A 241	Hesse M.	C 58	O		Sutter E.	D 496
Camani A.	D 408	Hirabayashi T.	C 434	Obrist H.	D 448	Székelly G.	D 261
Caubere P.	C 64	Hopff H.	E 105	Oleksyszyn J.	B 253	T	
Chaloupka S.	B 332, B 468	Hofstetter A.	D 132	Oppholzer W.	C 32	Tamm C.	E 38, A 428
Chanon M.	B 216	Hünig S.	C 91	Oswald H.R.	D 65	Thies H.	A 79
D		Hurni B.	B 212	P		Troitskaya L.L.	B 122
Delley R.	D 261	I, J		Paquette L.A.	C 295	V	
Dietliker K.	B 164	Imhof A.	D 222	Plattner E.	D 173, D 180	Visser J.W.	B 257
Duke A.J.	A 457	Ingold W.	D 445	Pletscher A.	A 113	W	
Dunn I.J.	D 439	Jaag O.	E 357	Pochon M.	D 488	Waser P.G.	A 113
Dürr H.	D 446	Jakober P.	D 95	Prior S.	B 256	Wechsung R.	D 444
Dütsch H.U.	A 149	Jardas J.	D 484	R		Wegner G.	D 65
E		Jeger O.	B 464	Rabinowitz J.	B 465	Wehrli F.W.	C 59
Eigenmann G.	D 173, D 180	Jørgensen C.K.	B 89	Rach P.	D 345	Wiegrobe W.	B 256
Emmenegger E.P.	D 66	K		Rachon J.	B 253	Winterhalter U.	D 65
Eschenmoser A.	E 38	Kanert W.	D 66	Ramelet J.-B.	D 406	Wittmann J.	C 434
F		Kiess H.	C 62	Raschdorf F.	D 478	Wolf H.R.	B 464
Fabian J.	A 323	Kreibich U.T.	D 65	Reber E.	D 496	de Wolf P.M.	B 257
Fahrni H.P.	B 212, B 214	van Krevelen D.W.	A 279	Z		Zahler P.	A 29
Ficini J.C.	C 126	Kobler H.	D 302	Zuberbühler A.D.			B 54
Fleming I.	C 219						

## 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		D	
Anthracycline Glycosides Related to Adriamycin, Synthesis of Antitumor	C 125	Degenerate Equilibration, Rapid -	C 31
Aquairidium (III), The Co-ordination Number of -	B 163	3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin mit aromatischen Carbonsäurehydraziden, Reaktionen von -	B 332
ARA - Rhein, Kläranlage für Industrie- und Kommunalabwässer, Pratteln	D 129	Drucke, Verbesserung der Selektivität durch Anwendung höchster -	A 79
Arakyl Compounds, Gas Phase Ion Chemistry of Some -	C 62		
Arbeitshygiene, Man Monitoring in der -	D 506	E	
Azo Compounds, The Absorption Volour of -	A 323	Eaux Usées: Une Intéressante Source de Protéines pour l'Alimentation des Animaux, Les Boues Issues du Traitement des -	D 231
		elektrochemischer Detektor für die Durchflussanalytik, Ein -	D 345
B		Elektronentransfer, Ein allgemeines Strukturprinzip für stufenweisen -	C 91
Bases Complexes (NaNH <sub>2</sub> -RONa) et Réducteurs Complexes (NaH-RONa-MXn)	C 64	Elektrophotographie mit Kamera-Empfindlichkeit	C 62
Bioreactor Technology	D 439	5,6-Epoxi-triene der Iononreihe, Photoinduzierte Cycloeliminiierung konjugierter -	B 464
Biosynthetic Pathways, The Discovery of Nature's -	C 56	ETH Zürich im Jahre 1977, Die -	D 449
Biotechnologie - Der Reaktor, die Instrumentierung	D 437		
Biotechnologie heute und morgen	D 437	F	
Bleirückgewinnung, an der ETH Zürich entwickelt, Umweltfreundliche -	D 510	Fermentation, Alterung von pH-Elektroden in der -	D 445
Buchbesprechungen	E 39, 69, 107, 140, 188, 233, 271, 314, 358, 413, 451, 513	Filtration und Abscheidung, Neues für -	D 352
		Flüssige Kristalle - Beispiele von Synthesen, Eigenschaften und Anwendungen	C 64
C			
C-C-Verknüpfungen, Aminosäuren als Synthesebausteine und Vehikel für -	C 394	G	
Chemie - Einblick in die Zukunft, Wissenschaft-	A 428	Gaschromatographie bei Anwendung eines Mehrsäulensystems, Neue Möglichkeiten in der -	D 310
Chemie in der Schweiz	A 425	Gifte, I. Die gesetzlichen Bestimmungen über -	D 396
Chemie-Dissertationen 1977	168	Giftgesetz, Das schweizerische -	D 396
Universität Basel		Giften, Bewilligung zum Verkehr mit -	D 401
Universität Bern		Gifte, Gruppenanmeldung von Produkten der Kunststoffbranche	D 406
Université de Fribourg		Giftgesetz und Kunststoffe	D 396
Université de Genève		Giftiger Abfallstoffe, Beseitigung -	D 408
Université de Lausanne			
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne		I,J	
Université de Neuchâtel		ILMAC 1978	
Universität Zürich		12. bis 16. September 1978	D 296, D 334
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich		ILMAC 1978	
Chemische Gesellschaft, Basler -	C 126, C 260, 295	Rückblick auf die -	D 435
Chemische Gesellschaft, Berner -	C 59, C 93, C 126, C 434	ILMAC 1978	
Chemische Gesellschaft Fribourg	C 57, 58, 220	4. Schweizerisches Treffen für Chemie	D 473
Chemische Gesellschaft Zürich	C 32, C 56, C 60, C 62, C 64, C 91, C 219, C 221, C 394	Images de la Chimie	
		Colloque international, Mulhouse 9 - 10 juin 1978	D 266
Chemischen Industrie 1977, Der Wirtschaftsverlauf der -	D 67	imidazole et de ses dérivés au cours de l'évolution chimique prébiologique, Sur le rôle de l'-	D 465
Chemischen Institute der Universität Bern, Das neue Chemiegebäude und die -	A 1	internationalen Masssystems in der Schweiz, Die Einführung des -	D 95
Chemischen Institute der Universität Bern Gestern und Heute, Die -	A 20	Inversvoltametrische Bestimmung von Silber und Quecksilber in Abwasser	D 297
Computer Control of Batch Processing, Closing the Performance Loop by Proper in-House Training for -	C 98	Ionenplattierung - Ein zukunftsreiches Verfahren	D 351
Crystallinity of Polymers and the Means to Influence the Crystallization Process	A 279	John-Eggert-Preis 1978	D 449
Cyclometallation Reaction, Asymmetric Catalysis in the -	B 122	K	
		Karrer Lecture, Paul-	D 56

Key-Substances within the Fibrinolytic System, Plasminogen and Plasmin as - Kläranlage der Roche AG in Sisseln, Die - Kristallwachstumskinetik, Der Einfluss des Lösungsmittels auf die - Kunststoffe und Giftgesetz Kurzzeitmessungen im ppm- und ppb-Bereich	A 15 D 132 A 47 D 406 D 478	Pyridonderivate aus 3-Amino-2H-azirinen und Cyclopropenon	B 468
L		R	
laboratoire en préfabrique pour l'analyse chimique en continu, Un -	D 354	Redox Catalyst Isolated from Autoxidized Cn (CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> in Dimethylsulfoxide, C <sub>12</sub> B <sub>2</sub> Cn <sub>2</sub> F <sub>8</sub> H <sub>32</sub> S <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : A Versatile -	B 54
Laser-Mikrosonden-Massen-Analyse - ein neues Verfahren für die biologische Forschung, Die -	D 444	Regio- and Stereoselective Synthesis of Natural Compounds, Recent Results in -	C 126
Lichtenergie in chemische Energie, Umwandlung von -	A 241	Reorientierungseffekte in Kristallen, Mechanische und elektrische -	C 220
Light Induced Electron Transfer Reactions by Micellar and Microemulsion Systems, Kinetic Control of -	C 60	Roche AG in Sisseln, Die Kläranlage der -	D 132
Limnologie, Probleme der Chemischen -	A 1	Rohstoffproblem einer kommenden Zeit, Gedanken zum -	D 222
M		S	
ε-Mangandioxid, Über -	B 257	Säureamiden, Pust-Pull-Acetylene als Hilfsmittel zur Synthese von -	B 212
Marcel-Benoist-Preis 1978	E 451	Säure-Base-Katalyse: Protonen- und Methylquecksilber-Komplexe	C 57
Massenspektrometrie organischer Verbindungen an der Universität Bern	A 9	Schadstoffexpositionen (toxische Gase und Stäube in der Luft), Erfassung der - von Mitarbeitern während der Arbeitszeit	D 473
metallorganische Verbindungen der Übergangselemente, Optisch aktive -	C 60	Schadstoffkonzentrationen in der Umgebungsatmosphäre, Bestimmung von Adsorptions- und Desorptionsverhalten aktiver Trägermaterialien zur Erfassung von -	D 484
Molekeln mit endlichen internen Bewegungen, Struktur und Dynamik von -	C 93	Schicht-Chromatographie, Die Effizienz der -	
Molekül und Festkörper, Chemie zwischen -	C 126	Anwendung dieser Grösse zur visuellen Beurteilung von Trennungen mit 20-cm oder 10-cm Platten	C 261
N		Schweizerischer Chemiker-Verband	
Neurophychofarmaka auf die neurohumorale Übertragung, Wirkung von -	A 113	Der Schweizerische Chemiker-Verband im Jahre 1977	E 36
Neutronenradiographie: Grundlagen und Probleme	C 124	Wintertagung und Generalversammlung 1978	E 36
Nobelpreis 1978 für Chemie	E 451	6. Internationales Makromolekulares Symposium	E 105
Nobelpreis 1978 für Physik	E 451	Wintertagung, Vorträge	D 127
Nobelpreis 1978 für Medizin	E 450	Preis des SchV 1977	E 138
O		Mitteilungen des -	
Organische Elektrochemie, Technische Gesichtspunkte der -	C 260	Protokoll der 59. Generalversammlung	E 138, E 233, E 511
Ozonschicht und stratosphärisches Spurensystem	A 149	Preis des SchV 1978	E 269
P		5. Schweizerisches Treffen für Chemie	E 312
Pentagonal Dodecahedrane, Quest for the -	C 295	7. Internationales Farbensymposium	E 450
Peptiden, Pust-Pull- Acetylene als Hilfsmittel zur Synthese von -	B 214	Schweizerische Chemische Gesellschaft Herbstversammlung am 20. und 21. Oktober 1978 in Bern	E 511
3-Phenyl-isochroman-1-ons, Stereospezifische Synthese eines -	B 256	Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie	C 470
Phosphoranaloge an Aminosäuren und Peptiden: Phosphon- und Phosphinanaloge von Cycloleicin	B 253	Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie Jubiläumstagung 31.3. - 1.4.1978 in Rigi-Kaltbad 25 jähriges Bestehen 26. Hauptversammlung vom 6.10.1978 in Brig	C 294 E 511
Photoelektronen-Spektroskopie ?, Was wird aus der -	C 434	Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie (STK) - Jahrestagung 1977	D 65
Photographisches Kolloquium der ETH Zürich	C 62, C 124, D 449	Schweizerisches Komitee für Chemie (CSC) Jahresbericht 1977	D 185
Plasminogen and Plasmin as Key-Substances within the Fibrinolytic System	A 15	Schweizerischer Wissenschaftsrat 3. Bericht über den Ausbau der Schweizerischen Hochschulen	D 186
Polarographische Bestimmung von Cu, Pb, Sn, Cd, Ni, Zn, Fe, Co und Cr in Abwasser	D 339	Seen aus der Sicht des Chemikers, Unsere -	A 1
Poly (D-L peptides): Conformations and their Biological Significance, Alternating - potentiometrische Titerpraxis, Moderne -	C 23 D 302	Silicon Compounds in Organic Synthesis, Some Uses of -	C 219
		Sonnenenergie, Photochemische Umwandlung und Speicherung von -	A 193
		Société Vaudoise des Sciences Naturelles	C 64, C 94, C 125
		Sprühtrockner für das Laboratorium, Ein -	D 355
		Staubmessungen, Auswertung und Interpretation	D 496

Stereoselektive Synthesen von Ringsystemen und Naturstoffen	C 32	Naturwissenschaftlichen Fakultät der - Institut für Organische Chemie der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der -	A 25
Strukturaufklärung organischer Verbindungen mittels $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie	C 59	Institut für Biochemie der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der -	A 27
Supercooled Water in Chemistry, Biochemistry and Biology	C 221	Universität Lausanne Chemistry Department	A 29
<b>T</b>			
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich	C 123	<b>V</b>	
Ternary Surface Complexes. 1. Complex in the System Silica-Cu (II)-Ethylenediamine	B 166	Vernetzung von Elastomeren, Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der -	A 385
Thiazole, Application d'un Programme non Interactif à la Synthèse du -	B 216	Verweilzeitverteilung und des Druckabfalls einer viskosen Flüssigkeit in einem statischen Mischer, Untersuchung der -	D 334
Triaryl phosphate plasticisers, The significance of isomeration and complexity on the performance of - in PVC	A 457	Vinylchlorid (VCM) in der Atmosphäre mit tragbaren und stationären Systemen, Messung von -	D 488
<b>U</b>			
Umweltforschungstätigkeit, 1978 in der Schweiz durch die Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung, Eine neue Erfassung der -	D 510	<b>W</b>	
Umweltprobleme in der chemischen Industrie	D 127	Wirkstoffen durch Nassmahlung, Aufschluss von -	D 446
Umweltschutzgesetzgebung, I. Die - Eine Herausforderung für die Chemische Industrie	D 173	<b>Y</b>	
II. Integrierte Verfahrensentwicklung am Beispiel der Naphthalinsulfonsäurederivate	D 180	Ytterbium by Marininac in Geneve 1878, The Centenary of the Discovery of -	B 89
Umweltschutzmassnahmen, Chemische Industrie, Arbeitsplätze -	D 127	<b>Z</b>	
Universität Bern, Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Philosophisch-		Zellzüchtung, Superculture - ein neuartiges in-vitro-Verfahren zur -	D 448
		Zink-Komplexe von 3-Amino-2H-azirinen, Stabile -	B 164
		Zip-Reaktion: Eine Methode zur Synthese macrocyclischer Polyaminolactame, Die -	C 58

**Buchbesprechungen Livres commentés Book Reviews**

Acheson R.M., An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds	452	- Teil A2b: Blei, Vorkommen	452
Adam G., Luger P. und Stark G., Physikalische Chemie und Biophysik	234	- Teil 5: Organozinnfluoride	314
Baiulescu G.E. und Cosofret V.V., Applications of Ion selective Membrane Electrodes in Organic Analysis	140	- Teil C: Seltenerdelemente	71
Bartels H.A., Chemische Analyse	107	- Teil B, Bd. 7: Silber	71
Behrens D., Dechema Werkstoff-Tabelle	140	- Teil 1, Bd. 32: Schwefel-Stickstoff-Verbindungen	71
Beilstein-Institut, Kennen Sie Beilstein?	188	- Teil C: Uran-Verbindungen	39
Brill A.S., Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics, Vol. 26	234	- Teil C6: Zinn-Komplexverbindungen	140
Carlin R.L. and van Duyneveldt A.J., Inorganic Chemistry Concepts. Vol. 2	314	- Ergänzungsband 2: Metall-Verbindungen	513
Christen H.R. und Freytag K., Chemie organischer Naturstoffe	107	Graovac A. et al., Lecture Notes in Chemistry	413
Christen H.R., Organische Chemie	69	Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie	188
Christen H.R., Organische Chemie	69	Irving H.M.N.H. et al., Compendium of Analytical Nomenclature	452
Demuth R. und Kober F., Grundlagen der Spektroskopie	452	Krell E., Handbuch der Laboratoriumsdestillation	140
Dominghaus H., Lexikon der Kunststoffe	234	Kwart H. and King K.G., Reactivity and Structure, Vol. 3	188
Dunitz J.D. et al., Structure and Bonding, Vol. 29	39	Lehninger A.L., Biochemie	70
Vol. 32	70	Levsen K., Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry	513
Vol. 33	359	Levy G.C., Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy	71
Epiotis N.D. et al., Topics in Current Chemistry, Vol. 70	107	Neufeldt S., Chronologie Chemie 1800 - 1970	72
Epiotis N.D., Reactivity and Structure, Vol. 5	359	Neumuller O.-A., Rompps Chemie-Lexikon, T - Z	188
Eskin N.A.M., Henderson H.M. und Townsend R.J., Biochemie der Lebensmittel	271	Pullmann B., Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers	358
Friedli W., Chemie – Repetitorium Allgemeine und Anorganische Chemie	70	Runge F. und Taeger E., Einführung in die Chemie und Technologie der Kunststoffe	72
Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie		Sheldrick W.S. et al., Topics in Current Chemistry	414
- Band 47: Bismut-Organische Verbindungen	414	Schrade J., Kunststoffe (Hochpolymere)	140
- Teil 16: Bor-Sauerstoff-Verbindungen	140	Stumm W., Global Chemical Cycles and Their Alterations by Man	72
- Teil 14: Bor-Wasserstoff-Verbindungen	39	Verschueren K., Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals	234
- Teil B: Verbindungen mit Brom, Jod, Schwefel und Selen	271	Webb G.A., Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 7	350
- Teil D: Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen	71	Wegler R., Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 5	39
- Teil A1: Technologie des Metalls, Molybdän	271		



# Forschung, Wissenschaft

## Das neue Chemiegebäude und die Chemischen Institute der Universität Bern

*Dies war das Thema der Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 5. November 1977 in Bern. Am Vormittag wurden in drei wissenschaftlichen Vorträgen von je einem Dozenten aus den drei im neuen Gebäude untergebrachten Instituten derzeit bearbeitete Forschungsprobleme behandelt. Nach einem historischen Rückblick «Die Chemischen Institute – Gestern und Heute» vermittelten die drei amtierenden Institutsdirektoren einen Überblick über die heutige Tätigkeit in Unterricht und Forschung in ihren Instituten. Am Nachmittag der Tagung standen die chemischen Institute den Teilnehmern zur Besichtigung offen. Die sieben gehaltenen Vorträge finden sich nachfolgend abgedruckt.*

## Unsere Seen aus der Sicht des Chemikers – Probleme der Chemischen Limnologie \*

Paul W. Schindler \*\* und Peter H. Santschi \*\*\*

Institut für anorganische Chemie der Universität Bern

### Abstract

Current topics of chemical limnology are: The analytical chemistry of lake water and the problem of chemical speciation, the evaluation of mass balances, the determination of the rates of chemical and mechanical erosion of the drainage area and the attribution of the observed loads to the pertinent sources, the history of the lake, the future of the lake and its predictability from mathematical models. Typical results are presented from current work on Lake Biel.

### 1. Einleitung

Chemiker beschäftigen sich in der Regel mit einfachen Systemen, die in ihrer Grösse und in der Zahl der chemischen Komponenten überschaubar sind. Bekanntlich bieten schon diese Systeme eine genügende Zahl von praktisch bedeutungsvollen und intellektuell faszinierenden Problemen. Der Anreiz, sich mit den äusserst komplexen Systemen der natürlichen Gewässer zu befassen, war deshalb lange Zeit gering. Zwar haben schon die Chemiker der Generation *Lavoisier*'s natürliche Gewässer analysiert. Brom wurde erstmals in Meerwasser gefunden. Chemische Parameter (Härte, Hauptkomponenten: Ca, Mg, Na, K, Cl, Sulfat, O<sub>2</sub>, Nährstoffe) werden seit langem zur Beurteilung der Wasserqualität beigezogen und zur Beschreibung von Flüssen und Seen mitverwendet. Bei all diesen Bemühungen blieb es letztlich bei einer Bestandaufnahme. Wesentliche Fragen: «Weshalb unterscheiden sich die

einzelnen Flüsse und Seen in den chemischen Parametern?» und: «Worauf beruhen die zeitlichen und örtlichen Schwankungen in der Zusammensetzung eines Gewässers?» wurden vielleicht gestellt, sie konnten aber, abgesehen von Einzelfällen, nicht beantwortet werden. Die letzten zwanzig Jahre haben hier einen Umbruch gebracht. Dieser Umbruch wurde einerseits ermöglicht durch die von *Bjerrum, Sillén* und *Schwarzenbach* erarbeitete Methodik der Lösungschemie (Erfassung von homogenen und heterogenen Gleichgewichten in wässrigen Systemen), durch enorme Fortschritte auf dem Gebiet der instrumentellen Analytik, er wurde fast gebieterisch gefordert von den zunehmenden Bedürfnissen des Gewässerschutzes. Der Umbruchprozess ist bei weitem nicht abgeschlossen und die Zahl der neu auftauchenden Probleme ist – wie überall – grösser als die Zahl der gelösten Fragen. Die vorliegende Arbeit soll einen Einblick in die gegenwärtige Seenforschung vermitteln. Die zur Illustration verwendeten Beispiele stammen vorwiegend aus dem Arbeitsgebiet der Verfasser. Vollständigkeit wird nicht angestrebt.

### 2. Das chemische Inventar eines Sees

Typische Werte für die Zusammensetzung von Seewasser sind in Tabelle 1 enthalten. Während sich Hauptbestandteile und Nährstoffe durch herkömmliche nassanalytische und photometrische Verfahren problemlos bestimmen lassen, bieten Spurenelemente immer noch beachtliche Schwierigkeiten: Die geringen Konzentrationen (z.B. La, Eu) bedingen aufwendige Verfahren (Neutronenaktivierungsanalyse), wobei die Ergebnisse bereits durch die Probenahme verfälscht werden können (Adsorption an Gefässwänden [1]). Die Zahlen in Tabelle 1 entsprechen einer Elementar-

\* Eingegangen am 25. November 1977. Die Arbeit wurde teilweise vorgetragen von P. W. Schindler an Sitzungen der Berner Chemischen Gesellschaft (19. 1. 77), der Zürcher Chemischen Gesellschaft (26. 1. 77) sowie an der Herbstversammlung des Schweizerischen Chemikerverbandes (5. 11. 77).

\*\* Prof. Paul W. Schindler, Institut für anorganische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern

\*\*\* Dr. Peter H. Santschi, Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University, Palisades, N. Y. 10964, USA

Tabelle 1: Chemisches Inventar des Bielersees \* [Mol/dm<sup>3</sup>]

<b>Hauptbestandteile [3]</b>		<b>Nährstoffe [3]</b>	
Ca	$1,45 \times 10^{-3}$	P	$5 \times 10^{-6}$
Mg	$2,34 \times 10^{-4}$	N	$6 \times 10^{-5}$
Na	$1,35 \times 10^{-4}$	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	$3 \times 10^{-5}$
K	$3,1 \times 10^{-5}$	<b>Organische Verbindungen [4]</b>	
Cl	$9,8 \times 10^{-5}$	C (org.)	$4 \times 10^{-4}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$3,2 \times 10^{-4}$	<b>Spurenelemente [5]</b>	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$2,80 \times 10^{-3}$	Zn	$1 \times 10^{-7}$
		Hg	$5 \times 10^{-11}$
		La	$2 \times 10^{-9}$
		Eu	$5 \times 10^{-11}$
		U	$3 \times 10^{-9}$
Sc	$2 \times 10^{-9}$		
Cr	$2 \times 10^{-8}$		
Fe	$4 \times 10^{-6}$		
Mn	$3 \times 10^{-7}$		
Co	$3 \times 10^{-9}$		
Cu	$4 \times 10^{-8}$		

\* Aare-Einlauf bei Hagneck; gerundete Mittelwerte für 1974/75.

analyse und verraten wenig über die chemische Form, in der das betreffende Element vorliegt. Kenntnisse über die chemische Speziation sind indessen Voraussetzung zur Beurteilung der chemischen Reaktivität eines Elementes und der darauf basierenden Transportvorgänge. Zwar besteht wenig Zweifel daran, dass Ca, Mg [2], Na und K in Süßwässern dominant als einfache Aquoionen vorliegen. Beachtliche Schwierigkeiten bereitet die Frage nach der chemischen Speziation im Fall von Spurenmetallen (z. B. Fe(III), Tabelle 2). Die experimentellen Methoden zur Differenzierung zwischen einzelnen Spezies sind bisher nicht weit gediehen. Die übliche Grobdifferenzierung zwischen «gelöstem» und «partikulärem» Anteil basiert auf einer Filtration (meist 0,45 µ Millipore Filter). Dabei ist zu beachten, dass der Trenneffekt der Filtration von physikalischen Parametern (Fließgeschwindigkeit) und chemischen Variablen (Anwesenheit von Kolloiden und Polyelektrolyten) abhängt [6], die oft nicht im wünschenswerten Ausmass kontrollierbar sind. Zur weiteren Differenzierung des gelösten Anteils können Extrahierbarkeit [7] sowie chemische und elektrochemische Reduzierbarkeit [8] beigezogen werden. Eine grundsätzlich andere Möglichkeit zur Lösung des Problems der chemischen Speziation besteht darin, dass das Gewässer als äquilibriertes multi-Metall/multi-Ligand System aufgefasst wird. Kennt man die Totalkonzentrationen der beteiligten Metalle und Liganden sowie die Stabilitätskonstanten der entstehenden Komplexe (bzw. schwerlöslichen Verbindungen), so lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Spezies rechnerisch erfassen [9–11]. Zur Zeit sind die Ergebnisse der direkten analytischen Untersuchungen einerseits und der Rechnungen andererseits widersprüchlich (Tabelle 2, [7, 12]). Im Falle von Fe(III) mag dies daran liegen, dass die Kenntnisse über polynukleare Fe(III)-Hydroxokomplexe [13, 14] in natürlichen Gewässern noch unzulänglich sind; die prinzipielle Unsicherheit liegt in der gegenwärtigen Unkenntnis über die Natur und die Rolle der organischen Verbindungen in den Gewässern. Zwar ist zu vermuten, dass ein Teil des organischen Materials aus Fulvinsäuren besteht, doch sind die Ligandeigenschaften dieser Polyelektrolyte noch nicht hinreichend bekannt geworden.

Tabelle 2: Chemische Speziation von Fe(III) in natürlichen Gewässern

## a) Übersicht über mögliche Erscheinungsformen

Species	Grösse
Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> , FeOH <sup>2+</sup> , Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	↓ 10 Å  1000 Å
Chelatkomplexe mit niedermolekularen organischen Liganden (Fulvinsäuren)	
Polynukleare Hydroxokomplexe, Komplexe mit hochmolekularen organischen Liganden (Huminsäuren)	
Fe(III) adsorbiert an Tonmineralien oder inkorporiert in Organismen	

## b) Unterteilung nach analytischen Kriterien (Bielersee 1973/75 [3])

Partikulär: 32,9%  
Gelöst: 67,1% (reaktiv: 24,5%, unreaktiv: 42,6%)

c) Unterteilung der löslichen Fraktion nach Modellrechnung. (Annahme: C org. liegt als Zitronensäure H<sub>3</sub>L vor.) [3]

Fe(OH)L<sup>-</sup>: 75,8%  
Fe(OH)<sub>2</sub>L<sup>2-</sup>: 24,0%  
Fe(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup>: 0,2%

schenswerten Ausmass kontrollierbar sind. Zur weiteren Differenzierung des gelösten Anteils können Extrahierbarkeit [7] sowie chemische und elektrochemische Reduzierbarkeit [8] beigezogen werden. Eine grundsätzlich andere Möglichkeit zur Lösung des Problems der chemischen Speziation besteht darin, dass das Gewässer als äquilibriertes multi-Metall/multi-Ligand System aufgefasst wird. Kennt man die Totalkonzentrationen der beteiligten Metalle und Liganden sowie die Stabilitätskonstanten der entstehenden Komplexe (bzw. schwerlöslichen Verbindungen), so lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Spezies rechnerisch erfassen [9–11]. Zur Zeit sind die Ergebnisse der direkten analytischen Untersuchungen einerseits und der Rechnungen andererseits widersprüchlich (Tabelle 2, [7, 12]). Im Falle von Fe(III) mag dies daran liegen, dass die Kenntnisse über polynukleare Fe(III)-Hydroxokomplexe [13, 14] in natürlichen Gewässern noch unzulänglich sind; die prinzipielle Unsicherheit liegt in der gegenwärtigen Unkenntnis über die Natur und die Rolle der organischen Verbindungen in den Gewässern. Zwar ist zu vermuten, dass ein Teil des organischen Materials aus Fulvinsäuren besteht, doch sind die Ligandeigenschaften dieser Polyelektrolyte noch nicht hinreichend bekannt geworden.

## 3. Der Stoffhaushalt eines Sees

Das elementare chemische Inventar eines Sees ist letztlich das Ergebnis seines Stoffhaushaltes, d. h. des Stoffaustausches mit den angrenzenden Systemen. (Die chemische Speziation eines Elementes wird dagegen oft durch Reaktionen im See geprägt.) Dieser Stoffhaushalt wird durch Massenbilanzen beschrieben.

## 3.1. Die Massenbilanz

In der Bilanzperiode  $t$  gilt für jedes Element  $j$  die Beziehung:

$$\int_0^t F_j(z) dt + V c_{j(0)} + S_j(0) = \int_0^t F_j(a) dt + V c_{j(t)} + S_j(t) \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$F_j(z), F_j(a)$ : Dem See zugeführte bzw. abgeführte Fracht (Menge/Zeiteinheit).

$V$ : Volumen des Sees.

$c_{j(0)}, c_{j(t)}$ : Mittlere Konzentrationen von  $j$  im Seewasser zu Anfang und Ende der Bilanzperiode.

$S_j(0), S_j(t)$ : Mengen des in den Sedimenten gespeicherten  $j$  zu Anfang und Ende der Bilanzperiode.

Die Frachten  $F_j(z)$  und  $F_j(a)$  ergeben sich einerseits aus Zufluss und Abfluss, andererseits aus dem Stoffaustausch mit der Atmosphäre. Bei kleinen Seen mit grossem Einzugsgebiet ist der Stoffaustausch mit der Atmosphäre für die meisten Elemente vernachlässigbar klein, und wir erhalten:

$$F_j(z) = Q(z) c_j(z); F_j(a) = Q(a) c_j(a) \quad (2)$$

$Q(z), Q(a)$ : Wasserführung der Zu- und Abflüsse.

$c_j(z), c_j(a)$ : Konzentrationen von  $j$  in Zu- und Abflüssen.

Tabelle 3: Bielersee: Mittlere jährliche Massenbilanz (1973/74) in [kg],  $t = 1$  Jahr.

Komponente (Spezies)	$\int_0^t F_{j(z)} dt$	$\int_0^t F_{j(a)} dt$	$V_{cj(0)}$	$V_{cj(t)}$	$(S_{j(t)} - S_{j(0)})$	% R
Schwebstoffe	$1,59 \times 10^8$	$4,99 \times 10^7$	$2,22 \times 10^8$	$2,10 \times 10^8$	$1,09 \times 10^8$	68,6
Ca <sup>2+</sup>	$3,90 \times 10^8$	$3,57 \times 10^8$	$7,40 \times 10^7$	$7,47 \times 10^7$	$3,2 \times 10^7$	8,2
Mg <sup>2+</sup>	$3,87 \times 10^7$	$3,81 \times 10^7$	$8,06 \times 10^8$	$7,85 \times 10^8$	$8 \times 10^5$	2
Na <sup>+</sup>	$2,21 \times 10^7$	$2,21 \times 10^7$	$5,67 \times 10^6$	$4,95 \times 10^6$	$7 \times 10^5$	3
K <sup>+</sup>	$9,09 \times 10^6$	$9,21 \times 10^6$	$2,39 \times 10^6$	$2,14 \times 10^6$	$1,3 \times 10^5$	1,4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1,12_5 \times 10^9$	$1,05_2 \times 10^9$	$2,27 \times 10^8$	$2,28 \times 10^8$	$7,3 \times 10^7$	6,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1,80 \times 10^8$	$1,75 \times 10^8$	$3,36 \times 10^7$	$3,00 \times 10^7$	$9 \times 10^6$	5
Cl <sup>-</sup>	$2,89 \times 10^7$	$2,87 \times 10^7$	$7,42 \times 10^6$	$7,23 \times 10^6$	$4 \times 10^5$	1
SiO <sub>2</sub> (H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> )	$1,09 \times 10^7$	$8,01 \times 10^6$	$2,38 \times 10^6$	$1,95 \times 10^6$	$3,3 \times 10^6$	30,3
N(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	$5,95 \times 10^6$	$4,97 \times 10^6$	$1,48 \times 10^6$	$1,45 \times 10^6$	$1,01 \times 10^6$	17,0
P (tot)	$1,017 \times 10^6$	$6,43 \times 10^5$	$1,65 \times 10^5$	$1,34 \times 10^5$	$4,05 \times 10^5$	39,8
P (filtr)	$6,88 \times 10^5$	$4,23 \times 10^5$	$1,44 \times 10^5$	$1,10 \times 10^5$	$2,99 \times 10^5$	43,5
P (HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	$5,91 \times 10^5$	$3,81 \times 10^5$	$1,34 \times 10^5$	$1,01 \times 10^5$	$2,43 \times 10^5$	41,1
Fe (tot)	$3,31 \times 10^6$	$7,12 \times 10^5$	$1,16 \times 10^5$	$5,54 \times 10^4$	$2,66 \times 10^6$	80,6
Fe (part)	$1,16 \times 10^6$	$2,68 \times 10^5$	-	-	-	-
Mn (tot)	$2,02 \times 10^5$	$6,47 \times 10^4$	$1,19 \times 10^4$	$1,14 \times 10^4$	$1,38 \times 10^5$	68,2
Mn (part)	$1,10 \times 10^5$	$3,05 \times 10^4$	-	-	-	-
Cu (tot)	$2,56 \times 10^4$	$1,95 \times 10^4$	$2,45 \times 10^3$	$3,22 \times 10^3$	$5,3 \times 10^3$	21
Cu (part)	$4,4 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$	-	-	-	-
Zn (tot)	$6,08 \times 10^4$	$2,46 \times 10^4$	$5,35 \times 10^3$	$3,48 \times 10^3$	$3,81 \times 10^4$	62,6
Zn (part)	$2,23 \times 10^4$	$6,0 \times 10^3$	-	-	-	-
Ni (tot)	$2,65 \times 10^4$	$2,48 \times 10^4$	-	-	$(1,7 \times 10^3)$	( 6,3 )
Co (tot)	$1,52 \times 10^4$	$1,30 \times 10^4$	-	-	$(2,2 \times 10^3)$	( 14 )

Eine charakteristische Grösse ist der prozentuale Seerückhalt

$$\% R = 100 (S_{j(t)} - S_{j(0)}) / \int_0^t F_{j(z)} dz \quad (3)$$

Tabelle 3 enthält als Illustration die mittlere jährliche Massenbilanz des Bielersees. Dabei fällt auf, dass der Seerückhalt % R für die einzelnen Elemente stark variiert. Dass der Rückhalt an Schwebstoffen relativ gross ist, und dass Ionen wie Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> nicht zurückgehalten werden, ist weiter nicht erstaunlich. Dass die biologisch aktiven Komponenten (Ca<sup>2+</sup> bzw. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) in unterschiedlichem Mass zurückgehalten werden, bedarf einer Erklärung, ebenso die Tatsache, dass die Menge an zurückgehaltenen Spurenmetallen grösser ist als der Anteil dieser Metalle, der in partikulärer Form in den See eingetragen wird. Diese Fragen sollen im Abschnitt 5 behandelt werden. Zuvor soll eine Vereinfachung eingeführt werden, die sich für die folgenden Diskussionen als nützlich erweisen wird.

### 3.2. Seen als stationäre Systeme

Tabelle 3 zeigt, dass für die einzelnen Komponenten der Seehalt in der Bilanzperiode nur wenig ändert. Da zudem der Wasserpegel innerhalb der Bilanzperiode nur geringfügig ändert, lassen sich Seen mit guter Näherung als stationäre Systeme auffassen:

$$c_{j(0)} = c_{j(t)} = c_j; Q(z) = Q(a) = Q \quad (4)$$

Damit erhalten wir einfache Ausdrücke für die mittleren Verweilzeiten des Wassers und der Komponenten  $j$ :

$$\tau_{H_2O} = V/Q \quad (5)$$

$$\tau_j = \frac{V_{cj}}{Q_{cj(z)}} \quad (6)$$

Für die relative Verweilzeit einer Komponente  $j$  ergibt sich

$$\tau'_j = \frac{\tau_j}{\tau_{H_2O}} = \frac{c_j}{c_j(z)} \quad (7)$$

Für den Fall, dass der Seehalt vollständig durchgemischt ist ( $c_j(a) = c_j$ ) gilt ferner

$$\tau'_j = 1 - (\% R / 100) \quad (7a)$$

Durch Umformen von (7) (7a) erhält man schliesslich

$$c_j = c_j(z) \tau'_j = c_j(z) (1 - [\% R / 100]) \quad (8)$$

Gl. (8) zeigt unmittelbar, dass die Konzentration der Komponente  $j$  im Seewasser von zwei Gruppen von Faktoren abhängig ist:

- von  $c_j(z)$ , einer Grösse, die von der Erosionsgeschwindigkeit des Einzugsgebietes geprägt wird;
- von  $\tau'_j$  bzw. % R, d. h. von Parametern, die das chemische Geschehen im See reflektieren.

In den folgenden Abschnitten werden die beiden Gruppen von Faktoren im einzelnen diskutiert.

### 4. Herkunft der Frachten

Die aus dem Einzugsgebiet eines Sees anfallenden Stofffrachten lassen sich auf folgende Quellen zurückführen:

- Chemische Erosion von Gesteinen und Mineralien,
- Mechanische Erosion von Gesteinen und Mineralien,

- Abschwemmungen aus Böden,
- Zufuhren aus häuslichen und gewerblichen Abwässern,
- Zufuhren aus der Atmosphäre.

Eine Aufschlüsselung der gesamten Fracht auf die genannten Quellen stützt sich vorwiegend auf eine Faktorenanalyse. Wertvolle Informationen erhält man aus Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen der Konzentration  $c_j$  und der Wasserführung  $Q$ . Dieser gehorcht allgemein der Gleichung

$$c_j = a \cdot Q^b \quad (a, b = \text{Konstanten}) \quad (9)$$

Dies soll an drei typischen Fällen illustriert werden.

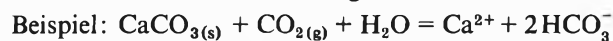
$$\text{Fall 1: } b > 1, \quad c_j = a \cdot Q^b, \quad F_j = a \cdot Q^{(b+1)}$$

$c_j$  steigt exponentiell mit  $Q$ .

Beispiel: Mechanische Erosion von Gesteinen; mechanische Abschwemmung von Böden.

$$\text{Fall 2: } b = 0; \quad c_j = a; \quad F_j = a \cdot Q$$

Zwischen der wässrigen Phase und dem erodierten Material stellt sich ein Gleichgewicht ein.



$$\text{Fall 3: } b = -1; \quad c_j = a/Q; \quad F_j = a$$

Die konstante Fracht beruht auf einem konstanten, zivilisatorisch bedingten Zufluss oder auf einer diffusionskontrollierten Auflösung.

Beispiele: P (zivilisatorische Fracht), Silikate (diffusionskontrollierte Auflösung)

Im folgenden diskutieren wir die Herkunft einiger wichtiger Komponenten:

#### 4.1. $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$ ( $\text{Na}^+$ , $\text{Cl}^-$ )

Die aufgeführten Hauptbestandteile gelangen vorwiegend durch chemische Verwitterung in die Gewässer. Typische Erosionsraten sind in Tabelle 4 zusammengestellt, wobei zu beachten ist, dass in Wirklichkeit kaum  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$  erodieren, sondern Magnesiumcalcite und Dolomit.

Tabelle 4: Chemische Erosion von Mineralien [ $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{Jahr}$ ]

Einzugsgebiet	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{CaSO}_4$	$\text{NaCl}$
Aare Hagneck	12,27	2,02	4,02	0,43
Aare Brugg [15]	11,01	1,94	2,31	0,87
Schüss Biel	13,51	0,63	0,13	0,22
Reuss Mellingen [15]	13,01	2,11	1,77	0,44
Rhone Porte du Scex [15]	4,70	1,77	4,90	1,05
Rhein Rheinfelden [15]	10,81	2,44	2,72	1,75

Die Tatsache, dass die (formalen) Erosionsraten von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$  im grössten Teil der Schweiz konstant sind, weist darauf hin, dass die Oberflächen-gewässer in bezug auf die Karbonate gesättigt sind. Die unterschiedlichen Erosionsraten von  $\text{CaSO}_4$  reflektieren Unterschiede in der Geologie der Einzugsgebiete. Die aufgeführten Erosionsraten für  $\text{NaCl}$  ent-

sprechen nur zum Teil einer natürlichen Erosion von Salzlagerstätten. Ein beachtlicher Anteil der  $\text{NaCl}$ -Frachten ist zivilisatorischer Herkunft. Eine zahlenmässige Aufschlüsselung in natürliche und zivilisatorische Anteile ist zur Zeit noch nicht möglich.

#### 4.2. Nährstoffe: P und N

Die P- und N-Frachten stammen zur Zeit überwiegend aus landwirtschaftlich intensiv genutzten Böden sowie aus häuslichen und gewerblichen Abwässern. Aus Arbeiten von Gächter und Furrer [15] sowie Zobrist u. M. [16] lässt sich die pro Flächeneinheit bzw. pro Einwohner zu erwartende Fracht berechnen (Tabelle 5). Bei der Berechnung der effektiven Belastung eines Sees muss allerdings die teilweise Elimination durch Abwasserreinigungsanlagen und höher gelegene Seen berücksichtigt werden.

Die unter Berücksichtigung dieser Korrekturen berechneten P- und N-Frachten stimmen für den Bielersee gut mit den experimentell ermittelten Frachten überein [17]. Dies berechtigt uns zur Annahme (Tabelle 5), dass die P-Belastung des Bielersees zum grössten Teil aus Abwässern stammt, während die N-Belastung zu annähernd gleichen Teilen aus Abwässern und landwirtschaftlichen Abschwemmungen resultiert.

Tabelle 5: Herkunft der P- und N-Frachten

##### A. Berechnungsgrundlagen [15][16]

Abschwemmungen aus landwirtschaftlich genutzten Böden [ $\text{kg}/\text{km}^2 \cdot \text{Jahr}$ ]

Zone	P	N
Voralpenregion	69	1634
Flachland	35	2102

Häusliche und gewerbliche Abwässer [ $\text{kg}/\text{Einwohner} \cdot \text{Jahr}$ ]

P: 1,46                      N: 5,84

##### B. Herkunft der P- und N-Frachten des Bielersees [17]

P: Bodenabschwemmungen:	13,4%
Abwässer:	86,7%
N: Bodenabschwemmungen:	43,6%
Abwässer:	46,6%
Zufuhr aus Atmosphäre:	9,8%

#### 4.3. Schwermetalle

Über die Herkunft der Schwermetallfrachten sind wir zur Zeit nur unvollständig informiert. Beachtliche Frachten gelangen durch Abgase aus Motorfahrzeugen und Industrieanlagen in die Atmosphäre, wo sie durch Regen ausgewaschen werden. So stimmen Abschätzungen über die Pb-Belastung auf Grund des Benzinverbrauches [18] mit Daten aus Regenwasser-Analysen [19] überraschend gut überein (Tabelle 6). Zu den Regenwasserfrachten addieren sich Beiträge, die auf Korrosion von sanitären Installationen zurückzuführen sind und Anteile, die aus der chemischen Erosion der Gesteine stammen. Die Frage nach dem Verhältnis von natürlichen und zivilisatorischen Anteilen soll im Abschnitt 6 eingehender diskutiert werden. Evident ist die Tatsache, dass nur ein relativ geringer Anteil der

Tabelle 6: Herkunft und Schicksal von Schwermetallen

A. Herkunft der Pb-Frachten	
Quellen atmosphärischer Belastung	Belastung pro Flächeneinheit [g/m <sup>2</sup> ·Jahr] [18]
Marine Aerosole	$2 \times 10^{-9}$
Kontinentale Aerosole	$10^{-5}$
Bleibenzin	$3 \times 10^{-2}$
Beobachtete Frachten im Regenwasser [19]	$3,4 \times 10^{-2}$
B. Fixierung von Regenwasserfrachten im Boden und höher gelegenen Seen	
Gesamte Regenwasserfracht im Einzugsgebiet des Bielersees [19]	Cu: $3,8 \times 10^4$ kg Zn: $4,5 \times 10^5$ kg
Effektive an den See abgegebene Fracht [17]	Cu: $2,56 \times 10^4$ kg Zn: $6,08 \times 10^4$ kg

im Einzugsgebiet anfallenden Schwermetallfrachten in den See gelangt (Tabelle 6). Offensichtlich wird ein wesentlicher Anteil – vorab der Regenwasserfrachten – im Boden fixiert.

### 5. Transportvorgänge in Seen

Im Abschnitt 3 wurde darauf hingewiesen, dass der prozentuale Seerückhalt und die relative Verweilzeit einer Komponente  $j$  durch chemische Reaktionen im See bedingt sind. Da eine Komponente  $j$  offensichtlich nur sedimentiert, wenn sie in partikulärer Form vorliegt, sind vorab chemische Reaktionen der Art

$j$  (gelöst)  $\rightleftharpoons j$  (partikulär)

von Interesse. Einige wichtige Reaktionen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Reaktion (a) beschreibt die Photosynthese in der Formulierung von Redfield [20]. Reaktion (b) ist die mit (a) gekoppelte biogene Kalkfällung. Dabei ist zu beachten, dass neben  $\text{CaCO}_3$  auch komplexe Karbonate vom Typ  $(\text{Ca}, \text{M})_x (\text{CO}_3, \text{PO}_4)_y (\text{OH}, \text{X})_z$  (Frankolith, M: Mn, Co, Ni, Cu, Zn etc., X: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) auftreten, die als Vehikel für Phosphat und Spurenmetalle dienen können. Reaktion (c) beschreibt die Bildung von Diatomeenschalen. Reaktion (d) entspricht der Adsorption von Metallionen an Grenzflächen Oxid-Wasser. Diese Vorgänge lassen sich mit Hilfe von Gleichgewichtskonstanten exakt beschreiben [21–23]. Reaktion (e) steht als Beispiel für die Bildung von schwerlöslichen Oxiden, eine Mög-

lichkeit, die auch für Fe(III) in Betracht kommt, währenddem die Konzentrationen der übrigen Spurenmetalle zu tief sind, um die Fällung von schwerlöslichen Phasen (Oxide, Karbonate) zu erlauben [9]. Der Ablauf der Reaktionen (a)–(e) ist auf Zonen mit hinreichender Belichtung und  $\text{O}_2$ -Sättigung beschränkt. (Diese Bedingungen sind nur im oberen Teil des Sees erfüllt.) Sie haben zur Folge, dass das Wasser der Seeoberfläche an gelösten Nährstoffen und Spurenmetallen verarmt. Ferner steigt als Folge der Reaktionen (a)(b) der pH-Wert. Das absinkende partikuläre Material wird im unteren Teil des Sees teilweise wieder aufgelöst. Vorab wird Algenprotoplasma respiriert, was primär zu einem pH-Abfall und zu  $\text{O}_2$ -Zehrung führt. Der pH-Abfall führt zur teilweisen Auflösung von  $\text{CaCO}_3$  und zur Desorption von adsorbierten Metallionen. In reduzierenden Zonen – speziell in der Kontaktzone Wasser-Sediment – wird schliesslich  $\text{MnO}_2$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  reduziert. Kurz: Die im oberen Teil des Sees stattfindenden Reaktionen (a)–(e) laufen im unteren Teil in umgekehrter Richtung ab. Dies führt vorab während der Sommerstagnation zu Konzentrationsgradienten und Diffusionsflüssen. Diese berechnen sich nach der Gleichung

$$E = -D \frac{dc_j}{dz} \quad (\text{Menge/Fläche} \cdot \text{Zeiteinheit}) \quad (10)$$

( $dc_j/dz$  = vertikaler Konzentrationsgradient)

Die Diffusionskoeffizienten  $D$  lassen sich aus dem Wärmetransport (Temperaturmessungen) berechnen. Sie sind einige Grössenordnungen grösser als molekulare Diffusionskoeffizienten, was darauf zurückzuführen ist, dass der Transportvorgang durch kleine Wirbel verursacht wird (Eddydiffusion). In Tabelle 8 ist der Nährstofftransport im Bielersee zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass das sedimentierende Material recht genau der Redfield-Stöchiometrie entspricht. Ferner ist zu beachten, dass der Nährstoffzufluss aus dem unteren Teil des Sees beachtlich zum gesamten Nährstoffangebot beiträgt. Dieser Beitrag ist vom Verhältnis Fläche des Einzugsgebietes/Seeoberfläche abhängig und dürfte deshalb im Bodensee und im Genfersee noch wesentlich bedeutender sein. Im Ozean ist die Nährstoffzufuhr aus der Tiefsee im Ver-

Tabelle 7: Chemische Reaktionen in natürlichen Gewässern

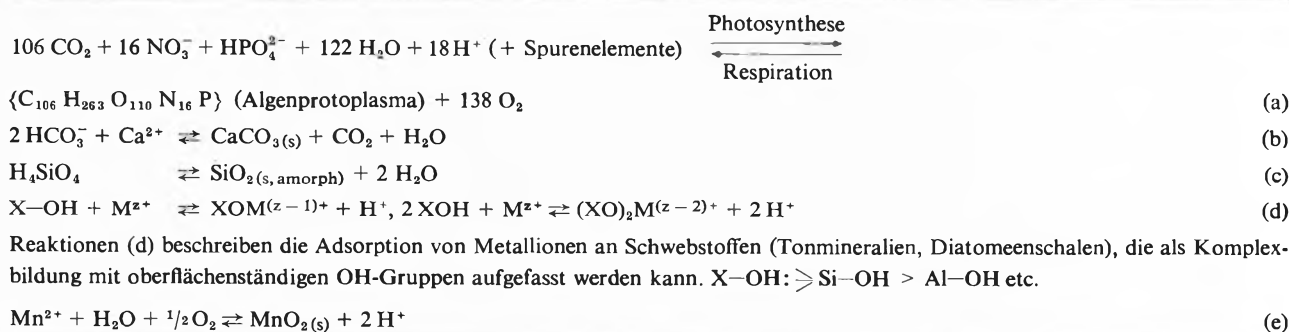


Tabelle 8: Nährstofftransport im Bielersee während der Sommerstagnation (Mittelwerte 1973/74). Alle Angaben in [mMol/m<sup>2</sup> · Tag] [3]

Komponenten	Zufluss	Abfluss	Rückdiffusion	Sedimentation	S*
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,30	0,74	0,266	0,827	1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	29,9	22,3	6,28	13,88	16,78
Ca <sup>2+</sup>	782	712	28	98,5	119
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	12,5	8,05	2,32	6,77	8,18

S\* = Sedimentationsrate normiert auf HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1.

gleich zur Fracht, die durch die Flüsse eingetragen wird, absolut dominant.

Im Unterschied zu den Nährstoffen sind die Transportvorgänge bei Spurenmetallen in Seen noch wenig geklärt. Abschätzungen über die relative Bedeutung der einzelnen Mechanismen für die Sedimentation dieser Elemente sind in Tabelle 9 enthalten. Offensichtlich

Tabelle 9: Sedimentation von Spurenmetallen im Bielersee: Prozentuale Anteile der verschiedenen Transportmechanismen [3]

Transportmechanismus	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Einbau in Biomasse	2	-	14	8	20
Einbau in biogene Karbonate	33	17	17	17	15
Adsorption an Tonmineralien und Diatomeenschalen	-	83	69	75	65
Oxid-Fällung	65	-	-	-	-

kommt der Adsorption an Tonmineralien und Diatomeenschalen eine grosse Bedeutung zu. Unter der Annahme, dass diese Transportart im Ozean dominiert, lassen sich die Verweilzeiten von Metallen im Ozean aus Laboratoriumsexperimenten mit überraschend guter Genauigkeit berechnen [24] (Tabelle 10).

Tabelle 10: Sedimentation von Spurenmetallen im Ozean Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Verweilzeiten [24]

Element	$\tau$ (beobachtet) [Jahre]	$\tau$ (berechnet) [Jahre]
Mg	$1,2 \times 10^7$	$1,2 \times 10^7$
Sc	$4 \times 10^4$	$6,6 \times 10^4$
Co	$3 \times 10^4$	$3,3 \times 10^4$
Ni	$9 \times 10^4$	$5,5 \times 10^4$
Cu	$2 \times 10^4$	$7,8 \times 10^4$
Zn	$2 \times 10^4$	$2 \times 10^4$
Sn	$1 \times 10^5$	$7,5 \times 10^5$

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die letzten Jahre wesentliche Einsichten in die Transportvorgänge in natürlichen Gewässern gebracht haben. Einschränkend muss betont werden, dass die zur Zeit verfügbaren Zahlen nur vertikale Prozesse – einem eindimensionalen Modell entsprechend – beschreiben. Zur Zeit wird in verschiedenen Laboratorien über horizontale Transportvorgänge gearbeitet.

## 6. Die Geschichte unserer Seen

Die in den Abschnitten (2)–(5) präsentierten Zahlen sind als Momentanaufnahme zu werten und beschreiben die Verhältnisse im Zeitintervall 1970–75. Die Geschichte eines Sees ist in den Sedimenten gespeichert. Sie ist zu entziffern, sofern analytische Daten an zuverlässig datierten Sedimentbohrkernen vorliegen. Im folgenden sollen einige Möglichkeiten zur Kurzzeitdatierung von Seesedimenten diskutiert werden. Anschließend soll am Beispiel des Bielersees die Entwicklung dieses Gewässers während der letzten 100 Jahre skizziert werden.

### 6.1. Kurzzeit-Datierung von Seesedimenten

Eine erste Möglichkeit zur Kurzzeit-Datierung ergibt sich aus der Massenbilanz: Aus dem gesamten jährlichen Seerückhalt [g/cm<sup>2</sup>] und dem Wassergehalt der Sedimente lässt sich der jährliche Sedimentszuwachs ermitteln. Die Auswertung setzt allerdings voraus, dass der Stoffhaushalt in der Datierungsperiode konstant ist, eine Voraussetzung, deren Gültigkeit gerade zur Diskussion steht. Man ist deshalb auf zusätzliche Methoden angewiesen. Als solche bieten sich an

- Bestimmung von Pb-210 ( $\tau_{1/2} = 22,3$  Jahre): Dieses Glied der U-238 Zerfallsreihe gelangt über die Atmosphäre (Rn-222) in den See und wird rasch in die Sedimente eingelagert.
- Bestimmung von Cs-137 ( $\tau_{1/2} = 30$  Jahre): Cs-137 resultiert aus den Bombentests der 60er Jahre mit Maximum in den Jahren 1963/64 (Abb. 1).

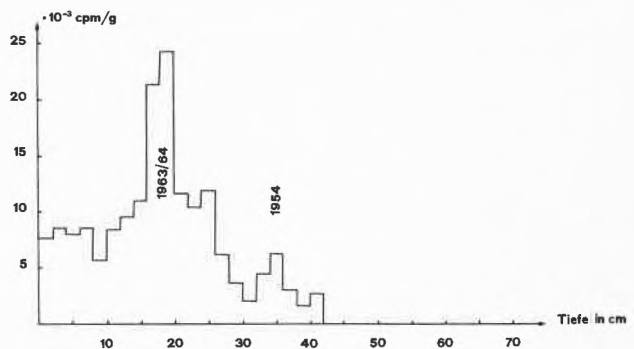


Abb. 1: Datierung eines Bielersee-Sedimentbohrkerns anhand des Cs-137 Gehaltes [25].

Für den Bielersee ergibt sich eine weitere Möglichkeit aus dem Umstand, dass die Aare seit 1878 in den See fliesst. Dieses Datum reflektiert sich in den Sedimenten durch eine scharfe Diskontinuität im Si/Ca-Verhältnis. Die Ergebnisse der verschiedenen Datierungsmethoden sind in Tabelle 11 enthalten. Dabei ist zu beachten, dass der grössere Sedimentszuwachs im Bereich 0–20 cm auf den höheren Wassergehalt der obersten Sedimentschicht zurückzuführen ist. Gesamthaft ergibt sich, dass der Stoffhaushalt des Sees, gemessen am jährlichen Seerückhalt, sich seit 1878 nicht wesentlich verändert hat. Dies ist nicht erstaunlich, weil dieser See-

Tabelle 11: Kurzzeitdatierung von Bielerseesedimenten

Methode	Bereich	Sedimentzuwachs [mm/Jahr]
Massenbilanz	0-10 cm	16,5
Cs-137	0-18 cm	16,4
Pb-210	0-70 cm	14,1 ± 1,2
Ca/Si-Verhältnis	0-140 cm	14 ± 1

rückhalt im wesentlichen aus Tonmineralien, einem natürlichen Verwitterungsprodukt, besteht.

6.2. Hinweise für das Ansteigen der zivilisatorischen Belastung

Ein anderes Bild ergibt sich allerdings, wenn der Gehalt der Sedimente an Nährstoffen (P) und Spuremetallen (Ni, Pb) oder das Redoxpotential ( $pE$ ) betrachtet wird (Abb. 2). Zwar hat sich der Gehalt an Ni seit 1878 offensichtlich wenig verändert, was darauf hinweist, dass auch die gegenwärtige Ni-Fracht vorwiegend auf natürlicher Erosion beruht. Andererseits registriert man ein starkes Ansteigen des Pb-Gehaltes seit ca. 1940, was zweifellos auf die Verwendung von Bleibenzin zurückzuführen ist. Ferner notiert man ein starkes Ansteigen des P-Gehaltes seit ca. 1935 (Waschmittel, Dünger). Dieser Anstieg ist begleitet von einem rapiden Abfall des Redoxpotentials. Das Jahr 1935 ist somit als Zeitmarke für den Übergang vom oligotrophen zum entrophen Zustand zu werten. Dieser Be-

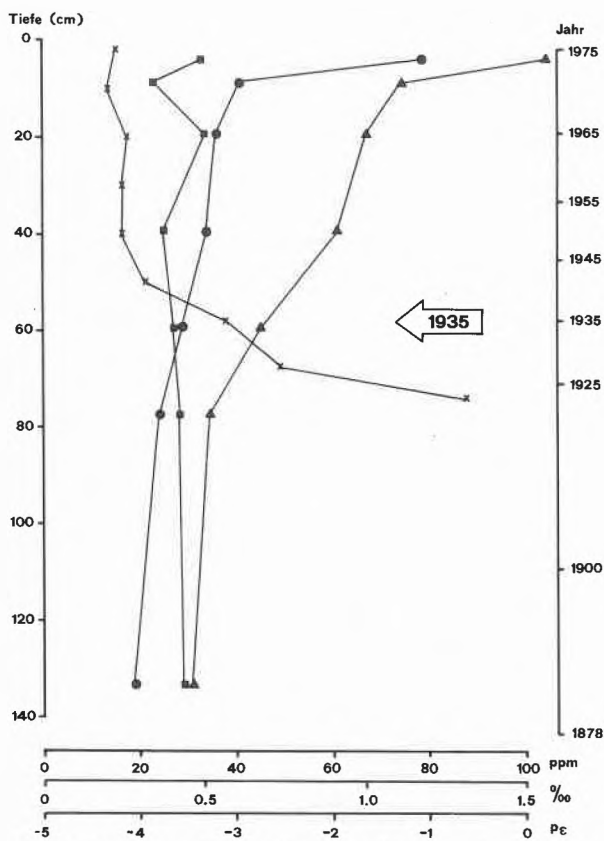


Abb. 2: Pb (●, ppm), Ni (■, ppm), P (▲, %) und  $pE$  (x) in einem datierten Sedimentbohrkern des Bielersees.

fund ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Minder [26], der den See um 1930 als oligotroph bezeichnete und von Nydegger [27], der den See um 1954 zu den mesotrophen Seen rechnete. Da ferner der N-Gehalt des Sees seit 1930 kaum angestiegen ist, lässt sich annehmen, dass die Eutrophierung auf die starke Zunahme der Phosphatbelastung zurückzuführen ist.

7. Die Zukunft unserer Seen; mathematische Modelle

Im vorstehenden Abschnitt wurde auf die – inzwischen allgemein anerkannte – Bedeutung der Phosphatbelastung für den Zustand eines Sees hingewiesen. Ambühl [28] hat gezeigt, dass die mittleren Phosphatgehalte bei Schweizerseen in der letzten Zeit jährlich um 7 bis 15 % gestiegen sind. Qualitativ lässt sich leicht sehen, dass sich der Zustand unserer Seen bei anhaltend steigender Phosphatbelastung weiter verschlechtern wird. Eine quantitative Prognose ist wesentlich schwieriger, zumal die Reaktion eines Gewässers (z. B. Zunahme der Produktion oder des hypolimnischen  $O_2$ -Defizits) meist nicht linear zur Änderung der Nährstoffbelastung erfolgt.

In früheren Abschnitten wurde gezeigt, dass der jeweilige Zustand eines Sees (vereinfacht ausgedrückt durch seine chemischen Parameter) auf einem komplexen Wechselspiel von chemischen und biologischen Prozessen im Einzugsgebiet und im Gewässer selbst beruht. Es ist deshalb naheliegend, zu versuchen, dieses Wechselspiel durch mathematische Modelle einzufangen. Dabei werden die Zuflussparameter des Sees als unabhängige Variable gewählt. Damit ergibt sich grundsätzlich die Möglichkeit, den Einfluss einer Veränderung dieser Parameter – sei es durch steigende Belastung oder durch Gewässerschutzmassnahmen – vorauszuberechnen. In der Praxis stösst der Modellbauer auf grundsätzliche Schwierigkeiten, auf die Imboden [29] hingewiesen hat: Einfache Modelle erlauben verständlicherweise nur grobe Aussagen. Kompliziertere d.h. realistischere Modelle benötigen eine grosse Zahl schwer abschätzbarer Parameter; zudem verliert das Modell mit steigender Anpassung an ein bestimmtes Gewässer an Aussagekraft für andere Seen. Dies soll im einzelnen anhand eines einfachen Modells [29-31] (Abb. 4, Tabelle 1) illustriert werden. Der Modellsee besteht aus  $(n + 1)$  homogenen Boxen. Die Box E (Epilimnion) stellt den oberen Teil des Sees dar,

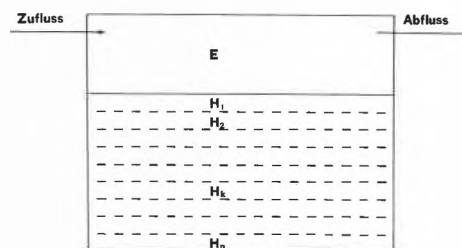


Abb. 3: Einfaches Seemodell. E: Epilimnion (Volumen  $V_E$ , Höhe  $h_E$ ). Das Hypolimnion H ist in n Boxen der Höhe h unterteilt.

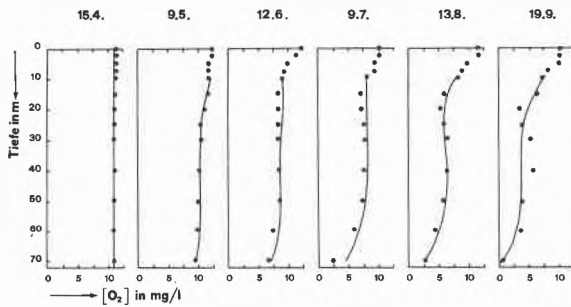


Abb. 4: Veränderung des  $O_2$  Profils an der tiefsten Stelle des Bielersees während der Sommerperiode 1973. Die eingezeichneten Punkte entsprechen den gemessenen Werten [3], die Kurven sind das Ergebnis der Modellrechnung [31].

der im Sommer durch die Temperatursprungschicht (Thermokline) vom unteren Teil des Sees (Hypolimnion) abgetrennt ist. Das Epilimnion ist vertikal meist gut durchmischt; seine Abbildung durch eine einzige Box ist mit guter Näherung gerechtfertigt. Im Unterschied dazu ist das Hypolimnion vertikal kaum durchmischt und wird deshalb im Modell durch eine (grosse) Zahl von Boxen approximiert. Die unterste Box  $H_n$  enthält zudem die sich zeitlich verschiebende Grenzfläche Sediment-Wasser.

Als wesentliche Prozesse betrachten wir

- die im Epilimnion lokalisierte Photosynthese und die mit ihr gekoppelten Reaktionen (Tabelle 7).
- die im Hypolimnion stattfindende Respiration und die mit ihr verknüpften Prozesse.

Als wesentliche vertikale Transportprozesse gelten

- Sedimentation von Algen und biogenem  $CaCO_3$  vom Epilimnion ins Hypolimnion.
- Rückdiffusion der durch Respiration und Auflösung von  $CaCO_3$  freigesetzten Stoffe vom Hypolimnion ins Epilimnion.

Zur Simulation dieser Prozesse werden die Gleichungen (11)–(14) verwendet. Zugleich sind die Massenbilanzen (15)–(18) zu beachten. Die Gleichungssysteme lassen sich nicht analytisch lösen; man kann indessen das Geschehen im Modellsee über eine gewünschte Zeitspanne hin mit dem Computer simulieren. Das beschriebene Modell eignet sich sehr gut für mittelfristige Prognosen (d.h. Perioden von 2–10 Jahren). Es wurde von *Imboden* und *Gächter* [30] benutzt, um den Erfolg von möglichen Sanierungsmassnahmen beim Alpnersee und vorab beim Greifensee vorzuberechnen. Die Zuverlässigkeit der erhaltenen Prognosen konnte am Beispiel des Lake Washington (USA) getestet werden, wo der berechnete und der beobachtete Effekt einer seit 1962 eingeleiteten Sanierung gut übereinstimmen. Dagegen bedarf das Modell für kurzfristige Prognosen einiger Verbesserungen. So lässt sich die Entwicklung der Algenpopulation während der Sommerperiode schlecht simulieren, weil Gl. (15) den Konsum des Phytoplanktons durch

Tabelle 12: Modellgleichungen für See mit phosphatlimitiertem Algenwachstum

$$\text{Photosynthese: } \left( \frac{dB}{dt} \right)_P = k B \frac{[HPO_4^{2-}]}{K + [HPO_4^{2-}]} \quad (11)$$

$$\text{Respiration: } - \left( \frac{dB}{dt} \right)_R = k' B \quad (12)$$

$$\text{Sinkgeschwindigkeit der Algen: } v_s = \text{konstant} \quad (13)$$

Eddy-Fluss von Box (1) nach Box (2):

$$E_{(1 \rightarrow 2)} = -D \frac{[j]_2 - [j]_1}{(h_1 + h_2)/2} \quad (14)$$

Massenbilanz für Box E:

$$\frac{dB}{dt} = \left( \frac{dB}{dt} \right)_P - \left( \frac{dB}{dt} \right)_R - v_s B / h_E \quad (15)$$

$$\frac{d[j]}{dt} = \frac{Q}{v_E} ([j]_z - [j]) + E_{j(H1 \rightarrow E)} - \alpha_j \left( \left( \frac{dB}{dt} \right)_P - \left( \frac{dB}{dt} \right)_R \right) \quad (16)$$

Massenbilanz für Box  $H_k$ :

$$\frac{dB}{dt} = \frac{v_s}{h} (B_{(k-1)} - B_{(k)}) - k' B_k \quad (17)$$

$$\frac{d[j]}{dt} = \frac{1}{h} (E_{(k+1 \rightarrow k)} - E_{(k \rightarrow k-1)}) + \alpha_j k' B_j \quad (18)$$

Symbole:

$\alpha$ : Stöchiometrischer Koeffizient

$B$ : Biomasse (Algenprotoplasma) [Mol/dm<sup>3</sup>]

$j$ : Element, das an der Photosynthese oder den mit ihr gekoppelten Reaktionen teilnimmt

$K$ : Michaelis-Menten-Konstante [Mol/dm<sup>3</sup>]

$k$ : Geschwindigkeitskonstante der  $HPO_4^{2-}$  Aufnahme [sec<sup>-1</sup>]

$k'$ : Geschwindigkeitskonstante der Respiration [sec<sup>-1</sup>]

Zooplankton nicht berücksichtigt. Werden hingegen gemessene Werte für  $B$  (in E) eingesetzt [32], so lässt sich die zeitliche Entwicklung des  $O_2$ -Defizits im Bielersee während der Sommerperiode vernünftig simulieren [31] (Abb. 3).

Die Beeinträchtigung eines Gewässers manifestiert sich nicht bloss in den chemischen Parametern; diese sind oft nur ein grober Index für tiefgreifende Störungen des aquatischen Ökosystems. Die steigende Belastung eines Gewässers führt zu einer Reduktion der Diversität [33]. So haben *Patrick* et al. [34] schon vor längerer Zeit gezeigt, dass die Häufigkeitsverteilung von Kieselalgen durch Verunreinigung verändert wird: die Zahl der beobachteten Arten nimmt ab und es verbleiben wenige Arten, die mit grosser Häufigkeit vertreten sind. Die Änderung der Diversität einer Algenpopulation bei Änderung des Nährstoffangebotes ist mit dem beschriebenen Modell vermutlich noch zum Teil erfassbar. Dazu müssen die in Gl. (11)–(13) enthaltenen Durchschnittswerte für  $k$ ,  $K$ ,  $k'$  und  $v_s$  durch art-spezifische Parameter ersetzt werden. Ferner muss der Einfluss der übrigen Nährstoffe miteinbezogen werden. Mit derart erweiterten Modellen gelang es *di Toro* et al. [35] und *Lehman* et al. [36], gewisse Aspekte der Dynamik einer Phytoplankton-Population (z. B. Abfolge von Algenblüten) näherungsweise zu simulieren. Die Konsequenzen einer Diversitäts-Änderung

beim Phytoplankton für Organismen anderer tropischer Stufen sind aber zur Zeit klar ausserhalb der Reichweite unserer Modelle und man ist weiterhin auf qualitative Prognosen angewiesen.

Schliesslich ist zu betonen, dass Nährstoffe und toxische Metalle nicht die einzige Bedrohung unserer Gewässer darstellen. Ein beachtlicher Teil der heute produzierten organischen Verbindungen erweist sich als biologisch schlecht abbaubar und akkumuliert sich als refraktäres C in unseren Gewässern. Die ökologische Bedeutung dieser Verbindungen ist noch schwer überblickbar; es ist aber damit zu rechnen, dass zahlreiche Verbindungen – selbst wenn sie für Einzelorganismen nicht akut toxisch sind – chemotaktische Wirksamkeit entfalten und dadurch die Selbstregulation des aquatischen Ökosystems beeinträchtigen [33].

Wir danken den Herren Dr. R. Gächter, Dr. D. Imboden und lic. chem. M. Schweingruber für Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse. Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. 3.354-0.74).

#### Literatur

- 1 H. Bilinski, P. W. Schindler, W. Stumm und J. Zobrist: *Vom Wasser* 43 (1974) 107.
- 2 W. Riesen, H. Gamsjäger und P. W. Schindler: *Geochim. Cosmochim. Acta* 41 (1977) 1193.
- 3 P. Santschi: Diss. Bern (1975).
- 4 M. Schweingruber und P. W. Schindler: Unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 G. Bart: Diss. Bern (1976).
- 6 C. R. O'Melia und W. Stumm: *J. Coll. Interface Sci.* 23 (1967) 437.
- 7 M. Bernhard, E. D. Goldberg und A. Piro: in *The Nature of Seawater*, p. 45, Dahlem Konferenzen, Berlin 1975.
- 8 A. Baric und M. Branica: *J. Polarog. Soc.* 13 (1967) 4.
- 9 P. W. Schindler: *Adv. Chem. Series* 67 (1967) 196.
- 10 W. Stumm und J. J. Morgan: *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1970.
- 11 F. Morel und J. J. Morgan: *Env. Sci. Tech.* 6 (1972) 58.
- 12 W. Stumm und H. Bilinski: in *Advances of Water Pollution Research*, p. 39, Pergamon Press, Oxford 1973.
- 13 W. Schneider, Ch. Anner, D. Hametner, W. Künzi und B. Schwyn: *Proc. XVII ICCO*, p. 58, Hamburg 1976.
- 14 G. Nembrini, J. Buffle und W. Haerdi: *J. Coll. Interface Sci.* 57 (1976) 327.
- 15 R. Gächter und O. J. Furrer: *Schweiz. Z. Hydrol.* 34 (1972) 41.
- 16 J. Zobrist, J. S. Davis und H. R. Hegi: *Gas, Wasser, Abwasser* 57 (1977) 402.
- 17 P. Santschi und P. W. Schindler: *Schweiz. Z. Hydrol.* (im Druck).
- 18 D. M. Imboden und W. Stumm: *Chimia* 27 (1973) 155.
- 19 P. W. Schindler und W. Thormann: Unveröffentlichte Ergebnisse.
- 20 A. C. Redfield, B. H. Ketchum und F. A. Richards: in *The Sea*, Vol. II, Wiley-Interscience, New York 1966.
- 21 P. W. Schindler, B. Fürst, R. Dick und P. U. Wolf: *J. Coll. Interface Sci.* 55 (1976) 469.
- 22 H. Hohl und W. Stumm: *J. Coll. Interface Sci.* 55 (1976) 281.
- 23 W. Stumm, H. Hohl und F. Dalang: *Croat. Chim. Acta* 48 (1976) 491.
- 24 P. W. Schindler: *J. Great Lakes Res.*, Suppl. 1 to Volume 2 (1976) 132.
- 25 U. Nyffeler: *Liz. Arbeit*, Bern 1975.
- 26 L. Minder: *Vierteljahresschrift der Naturforschenden Ges. Zürich* (1936) 107.
- 27 P. Nydegger: *Beiträge zur Geologie der Schweiz. Hydrologie* No. 9 (1957).
- 28 H. Ambühl: *Jb. f. Umweltschutz* 1973.
- 29 D. M. Imboden: *Schweiz. Z. Hydrol.* 35 (1973) 29.
- 30 D. M. Imboden und R. Gächter: *Ecol. Modelling* (im Druck).
- 31 M. Schweingruber: Unveröffentlichte Ergebnisse.
- 32 P. A. Tschumi: *Gas, Wasser, Abwasser* 57 (1977) 245.
- 33 W. Stumm: *Naturwiss.* 64 (1977) 157.
- 34 R. Patrick, R. Hahn und M. H. Wallace: *Natl. Acad. Sci. USA* 259 (1954) 1.
- 35 D. M. di Toro, D. J. O'Connor und R. V. Thomann: *Adv. Chem. Ser.* 106 (1971) 131.
- 36 J. T. Lehman, D. B. Botkins und G. E. Likens: *Limnol. Oceanogr.* 20 (1975) 343.

## Massenspektrometrie organischer Verbindungen an der Universität Bern\*

U. P. Schlunegger \*\*, Institut für Organische Chemie der Universität Bern

#### Abstract

Classical mass spectra of organic compounds contain a lot of blocked information: genetic relationship between ions is hidden. In the passed few years, a novel type of mass spectrometry has been introduced: DADI- (Direct Analysis of Daughter Ions) or MIKE- (Mass analyzed Ion Kinetic Energy) Spectrometry. It enables analytical work like purity control, determination of the position of a substituent in a molecule or mixture analysis. By the method of molecule stripping, amino acid sequencing in oligo peptides may be performed in a very short time.

Der Nichteingeweihte könnte in Versuchung kommen, unter dem Begriff «Massenspektrometrie organischer

Verbindungen» eine einzige, wohldefinierte Messmethode zu verstehen. Bei näherem Zusehen muss man aber feststellen, dass zwar das physikalische Prinzip der Massentrennung in allen diesen Verfahren angewendet wird, dass jedoch grundsätzlich verschiedenartige Analysen durchführbar sind. Ein modernes Massenspektrometer ist nicht mehr nur ein einzelnes Messgerät, sondern kann geradezu ein Laboratorium darstellen. Dies möge im folgenden durch einige Beispiele erhellt werden. In Abb. 1 ist ein Massenspektrometer schematisch dargestellt. Allen Massenspektrometern ist gemeinsam, dass sie eine Ionenquelle (IQ) besitzen, in der die zu analysierende Substanz in die Gasphase überführt und ionisiert wird. Diese Ionen werden anschliessend in einem elektrischen Feld entsprechend der angelegten Spannung V

\* Vorgetragen an der Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, 5. November 1977 in Bern.

\*\* PD Dr. U. P. Schlunegger, Institut für Organische Chemie, Freie Strasse 3, CH-3012 Bern.

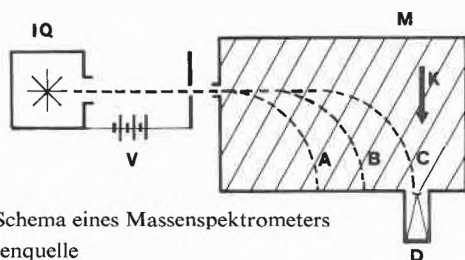


Abb. 1: Schema eines Massenspektrometers

- IQ: Ionenquelle  
 V: Beschleunigungsspannung  
 K: Ablenkende Kraft  
 M: Massenfilter  
 D: Detektor  
 A, B, C: Ionen verschiedener Masse

beschleunigt und auf eine bestimmte Geschwindigkeit gebracht. Im nachgeschalteten Analysator M bzw. Trennsystem, werden diese Ionen durch die Kraft K entsprechend ihrer Masse aus der ursprünglichen Flugbahn ausgelenkt. Da bei einer bestimmten, auslenkenden Kraft K leichtere Ionen stärker von der Flugrichtung abgebracht werden als schwerere, resultiert eine Massentrennung. Durch kontinuierliches Verändern der auslenkenden Kraft K können sukzessive alle vorhandenen Ionenmassen auf einen Detektor D gebracht und registriert werden. Dadurch entsteht ein sog. Massenspektrum einer Probe (vgl. Abb. 3 und 5). Dieses Prinzip findet sich in allen MS, ungeachtet der Art des Analysators wieder. Von hier aus gehen nun die verschiedenen massenspektrometrischen Methoden ihre eigenen Wege. Es lassen sich drei klassische Hauptstossrichtungen der methodischen und apparativen Entwicklung feststellen. Die angestrebten Ziele waren oder sind:

- a = hohe Reproduzierbarkeit (Genauigkeit) der quantitativen Ionenmenge-Bestimmung
- b = hohe Empfindlichkeit
- c = hohe Massenauflösung

*ad a:*

Zum Beispiel in Tracer-Experimenten ist eine präzise Bestimmung der Menge einzelner Ionen nötig. Solche Ionen-Verhältnis-Bestimmungen können in Massenspektrometern durchgeführt werden, die speziell auf hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ionenmengen-Bestimmung ausgelegt wurden. Es interessiert in diesem Falle z. B. das Verhältnis der Anzahl Ionen A zur Anzahl Ionen B (Abb. 1). Dieses Verhältnis kann heute mit einem Standardfehler in der Größenordnung von 0,002% oder weniger bestimmt werden. Diese Art der Massenspektrometrie findet Anwendung bei Altersbestimmungen, Aufklärung von Metabolismen, Untersuchung von Reaktionsmechanismen, u. a. m.

*ad b:*

Für viele qualitative, analytische Anwendungen ist erwünscht, möglichst wenig Ionen nachweisen zu können, d.h. eine möglichst empfindliche Messmethode zur Verfügung zu haben.

Dieser Zweig der Massenspektrometrie wurde mit grossem Aufwand auf einen sehr respektablen Stand gebracht.

In Kombination mit der Gaschromatographie wird heute bereits im Bereich von Femtogrammen gearbeitet ( $10^{-15}$  g). Ein Femtogramm enthält zwar immer noch einige Millionen Moleküle, doch kann eine solche Menge ohne weiteres in einem Glaskolben, einer Dosierrutsche oder einer GC-Säule an der Oberfläche adsorbiert werden und verloren gehen. Die Grenzen dieser Art der Massenspektrometrie liegen nicht in ihr selbst, sondern in der Probenaufbereitung. Sie hat ein sehr weites Anwendungsgebiet gefunden (Biologie, Medizin, synthetische Chemie, industrielle Analytik, Umweltchemie, etc.).

*ad c:*

Bei sehr starker Trennung der Ionen, z. B. A und B (in Abb. 1), können feine Massenunterschiede gemessen werden. Die sogenannte «hochauflösende» Massenspektrometrie gestattet die Bestimmung der Elementarzusammensetzung von Ionen aufgrund des Massendefektes der verschiedenen chemischen Elemente. Der Fehler der Massenbestimmung darf für die Praxis 10 ppm nicht überschreiten. Für sichere Resultate ist aber ein Fehler von höchstens 1–2 ppm tolerierbar. Diese Art der Massenspektrometrie gehört heute zur Routine. Sie leistet besonders in Strukturaufklärungen wertvolle Dienste.

Die Entwicklung und Verbreitung der Massenspektrometrie wurde und wird massgeblich durch die Apparatehersteller und die Industrie beeinflusst. Die drei aufgezeigten Arten der Massenspektrometrie fanden ein breites Interesse und vielseitige Anwendung, was wiederum rückwirkend auf die Gerätefabrikanten zu neuen Leistungssteigerungen führte.

Während dieses Ringens um Präzision und Empfindlichkeit vergass man beinahe eine weitere mögliche Anwendung der Massenspektrometrie (MS), die nun seit einigen Jahren neu überdacht und entwickelt wird. Es ist zudem eine Art der MS, die der organischen Chemie viel näher steht als die bereits erwähnten, im Grunde mehr physikalischen Verfahren. Da an unserem Institut an der Entwicklung dieser neuen Art der Massenspektrometrie mitgearbeitet wird, soll sie eingehender beleuchtet werden.

Als Ausgangspunkt diene ein klassisches Massenspektrum einer organischen Verbindung (z. B. Abb. 3 und 5), das durch Elektronenstoss-Ionisierung erzeugt wurde. Bei dieser Ionisierungsart wird nicht nur ionisiert, sondern noch zusätzlich Energie in die Moleküle hineingepumpt. Als Folge davon treten Bindungsbrüche auf, die Moleküle fragmentieren. Jedes Fragment generiert entsprechend seiner Masse ein Signal, dem sogenannten «peak» im Massenspektrum.

Gelegentlich taucht über weite Bereiche bei jeder Massenzahl ein Signal (peak) auf. Alle diese Signale

stehen für sich isoliert da und sind Zeugen abgelaufener chemischer Reaktionen. Man weiss nur, dass alle signalisierten Fragmente aus dem Molekül stammen – vorausgesetzt, die untersuchte Substanz sei wirklich chemisch rein gewesen und im Massenspektrometer sei kein Untergrund früherer Analysen eingestreut worden. Ferner ist der Einfluss der Isotopen bekannt und man hat mit überlappenden Fragmentierungsreaktionen, Isomerisierungen, Protonen-Wanderungen etc., zu rechnen. Dem Interpreten steht dann die oft schwierige Aufgabe zu, aufgrund seiner Erfahrung und bekannter Fragmentierungsreaktionen das Peak-Puzzle zu einem plausiblen Ganzen, einem Struktur-Vorschlag, zusammenzufügen. Aber schon dieser Vergleich mit einem Puzzle ist nicht völlig richtig. Beim Puzzle ist nämlich die Lage eines Fragmentes durch seine äussere Form, die Farbe und den Verlauf von Zeichnungskonturen eindeutig gegenüber seinem Nachbarfragment bestimmt. Dies bedeutet, die Herkunft des Einzelfragmentes ist immer aus verschiedenen Kriterien direkt ersichtlich. Nicht so bei den Fragmenten im klassischen Massenspektrum. Verwandtschaftliche Beziehungen zwischen den einzelnen Fragmenten treten nicht so offensichtlich zutage. Abgesehen von einer beschränkten Zahl charakteristischer Schlüsselfragmente zeigt ein klassisches Massenspektrum vorerst nur eine Reihe von Ionen ohne klaren Zusammenhang. In diesem Sinne enthält ein Massenspektrum eine grosse Menge verborgener, «blockierter» Information. Man kann sich nun fragen, warum dies so sei. Die Fragmentierung eines Moleküls, bzw. eines Ions, verläuft nach Schema (1), wobei ein geladenes Teilchen  $m_1^+$  durch Bindungsbruch sich in ein leichteres Folgeion  $m_2^+$  und ein ungeladenes Partikel  $m_3^0$  aufspaltet. Solche

$$m_1^+ \rightarrow m_2^+ + m_3^0 \quad (1)$$

Reaktionen laufen – wie wir bereits gesehen haben – in grosser Zahl und mehreren Stufen in der Ionenquelle ab. Die klassische Massenspektrometrie registriert aber nur die geladenen Produkte solcher Reaktionen, also die grosse Zahl der generierten Ionen  $m_i^+$ . Die genetischen Zusammenhänge zwischen den Ionen gehen verloren, weil man nur die Produkte nach abgelaufener Reaktion und nicht die Reaktion selbst analysiert. In den letzten Jahren hat man sich nun dieses Problems angenommen. Heute sind bereits mehrere Massenspektrometer-Typen kommerziell erhältlich, die den Nachweis von ionengenesischen Zusammenhängen ermöglichen. Zur Zeit ist auch die Entwicklung von Zusatzgeräten in Gang gesetzt worden, die den Ausbau alter Geräte für diese neuen Techniken erlauben.

Was muss nun vorgenommen werden, dass Reaktionen von Ionen beobachtet werden können? Die Reaktionsgleichung (1) stellt im Grunde genommen eine Gleichung mit zwei Unbekannten dar, da bei massenspektrometrischen Fragmentierungen grundsätzlich sowohl die Folge-Ionen  $m_{2i}^+$  wie auch die aus dem Vor-

läuferion  $m_1^+$  abgespaltenen Neutralteilchen  $m_{3i}^0$  nicht bekannt sind. Eine Gleichung mit zwei Unbekannten benötigt zu ihrer Lösung bekanntlich eine zweite Gleichung. Dies bedeutet – auf die Massenspektrometrie übertragen –, dass nur eine zweifache Analyse der Ionen zum gewünschten Ziel führen kann. Eine dieser Möglichkeiten ist in der DADI-Massenspektrometrie in unserem Institut realisiert (*Direct Analysis of Daughter Ions*) [1]. Sie basiert auf der Tatsache, dass Fragmentierungen von Ionen nicht nur in der Ionenquelle ablaufen, sondern auch während deren Flug durch das Massenspektrometer. Die DADI-MS betrachtet solche Zerfälle im feldfreien Raum zwischen dem Magnetfeld und dem Energiefilter eines Spektrometers mit inverser Nier-Johnson-Geometrie (Abb. 2).

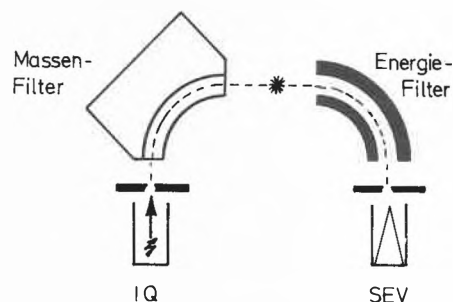
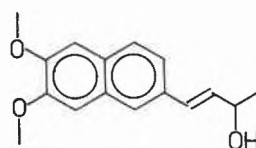


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines DADI-Massenspektrometers (inverse Nier-Johnson-Geometrie).

\* «Beobachtungsfenster», durch das die Fragmentgenese verfolgt wird.

Zur Analyse wählt man mit dem «Massenfilter» – in unserem Falle ein Magnetfeld – die interessierende Ionenart aus und lässt sie in den feldfreien Raum (Pos. \*) einfliegen. Alle andern, in der Ionenquelle IQ generierten Ionen, werden dabei an die Apparatewände ausgelenkt und dort neutralisiert. Allein die so ausgewählte Ionenart wird beobachtet und deren Schicksal verfolgt. Dies geschieht durch Bestimmen der direkten Folge-Ionen  $m_{2i}^+$  im nachgeschalteten Energiefilter. Da bei dieser Art der Massenspektrometrie nur noch ausgewählte Ionen analysiert werden, sind die resultierenden DADI-Massenspektren sehr einfach und in der Folge relativ leicht zu interpretieren. Dies sei an einem einfachen Beispiel demonstriert.

Durch Synthese [2] wurde eine kleine Menge von 2,3-Dimethoxy-6-[2-butenol(3)]-naphthalin(I) erhalten.



Das klassische Massenspektrum (Abb. 3) zeigte wie erwartet ein Molekül-Ion bei  $m/e$  258. Die Fragmente liessen sich nicht alle ohne weiteres erklären, insbesondere nicht der peak bei  $m/e$  188. Dieses Signal entspricht nämlich dem normalen Dimethoxy-naphthalin.

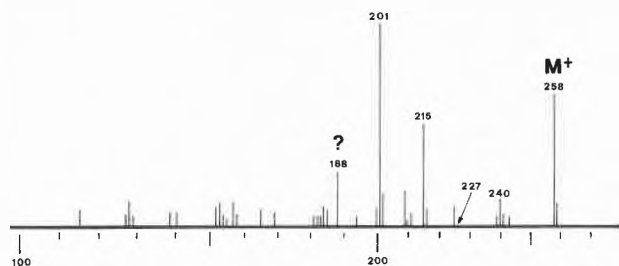


Abb. 3: Klassisches Massenspektrum von I mit interessierendem Signal bei  $m/e$  188.

Es stellte sich uns die Frage, ob der peak  $m/e$  188 aus I oder aus einer Kontamination mit Dimethoxynaphthalin herstamme. Das DADI-Spektrum (Abb. 4) des Molekül-Ions von I ergab uns indessen den Beweis, dass  $m/e$  188 direkt aus I durch Abspaltung der Butenol-Seitenkette mit gleichzeitiger Übertragung eines Protons auf das aromatische System gebildet wird. Von einer Verunreinigung der Probe durch Dimethoxynaphthalin kann hier das Signal bei  $m/e$  188 nicht stammen, da nur Ionen der Masse 258 das Massensfilter passieren können und mit DADI analysiert werden.

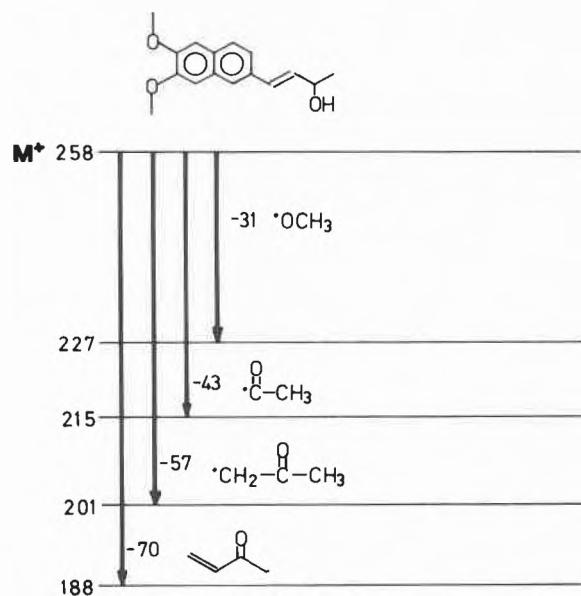
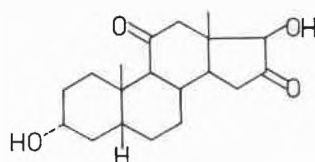


Abb. 4: Mit DADI gemessene Ionen-Genesen aus dem Molekül-Ion von I ( $m/e$  258). I verliert u. a. die gesamte Butenol-Seitenkette mit Ausnahme eines Protons.

In diesem Falle wurde nur eine DADI-Analyse des Molekül-Ions benötigt. Es ist aber auch möglich, verschiedene konsekutive Fragmentierungen oder ganze Fragmentierungs-Sequenzen zu messen. Am folgenden Beispiel sei dies dargelegt: In biologischem Material finden sich oft Verbindungen, die nach ihrer elementaren Zusammensetzung und nach dem chromatographischen Verhalten Androstane mit vier Sauerstoffatomen sind. Zur Bestimmung der Lage der Sauerstoffatome im Molekül ist es wichtig zu wissen, nach welchen Prinzipien die Moleküle im Massenspektrometer



II

fragmentieren. In diesem Zusammenhang stellte sich konkret die Frage, wie der intensive peak bei  $m/e$  122 im Massenspektrum des 3α, 17β-Dihydroxy-5β-androstan-11,16-dions (II) entsteht (Abb. 5).

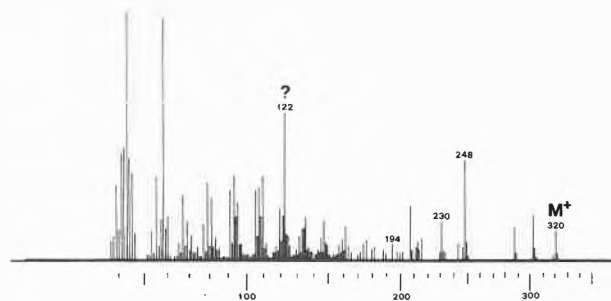


Abb. 5: Klassisches Massenspektrum von II.

Die Massenfnebestimmung ergab für dieses Fragment die Summenformel C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O. Welcher der vier möglichen Sauerstoffe ist darin enthalten? Die DADI-Analyse brachte hier den Nachweis, dass es sich bei  $m/e$  122 um den sauerstoffhaltigen Ring C des untersuchten Moleküls handelt (Abb. 6). Das Fragment  $m/e$  122 wird auf zwei Routen gebildet, nämlich einmal durch den konsekutiven Verlust des D-Ringes, von Wasser aus dem A-Ring und des restlichen AB-Ring-

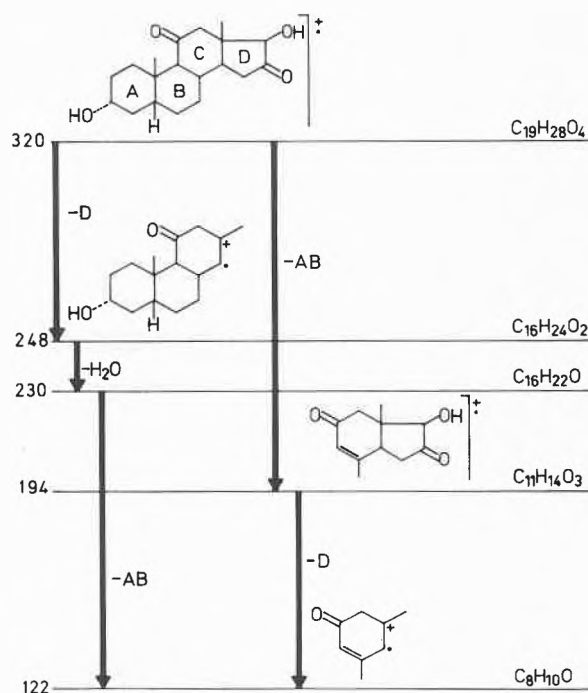
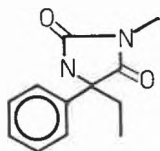


Abb. 6: Genese des Ions  $m/e$  122 auf zwei Routen aus II.

systems. Im zweiten Bildungsweg verliert das Molekül zunächst das AB-Ringsystem zu  $m/e$  194 und dann den Ring D [3].

Dieses Beispiel zeigt eindrücklich, wie leicht sich eine Fragmentgenese abklären lässt. Dabei ist potentiell auch die Möglichkeit vorhanden, die Lage von interessierenden Substituenten zu bestimmen und so einen weiteren Beitrag zur Strukturaufklärung zu leisten. Das folgende Beispiel möge dies erhellen:

Mesantoin (III) wurde einem Hunde verabreicht und die entstandenen Urin-Metabolite analysiert [4]. Dabei stellte sich heraus, dass ein Metabolit einen Sauerstoff mehr enthielt als die Ausgangsverbindung III, d. h., dass eine Hydroxylierung *in vivo* stattgefunden hatte.



III

Nun interessierte, in welchem Teil der Molekel ein Sauerstoff eingebaut worden war. Prinzipiell ist ein Sauerstoff-Einbau im Heterozyklus (Pos. a) (Abb. 7) in der Äthylseitenkette (Pos. b) oder im aromatischen Teil (Pos. c) denkbar. Die DADI-Analyse beantwortete diese Frage.

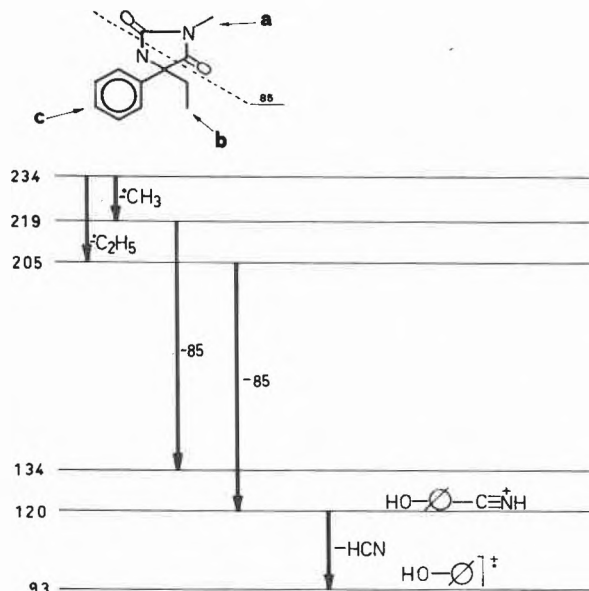
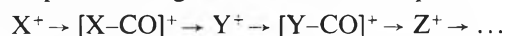


Abb. 7: Mit DADI nachgewiesene Fragmentierung von III. Der zusätzliche Sauerstoff kann sich nicht in den Positionen a oder b befinden. Der Aromat muss hydroxyliert worden sein.

Aus dem Molekül-Ion bei  $m/e$  234 lässt sich der Verlust einer Methylgruppe (15 Masse-Einheiten  $\mu$ ) und anschliessend von 85  $\mu$  beobachten. Da 85  $\mu$  aus dem nicht hydroxylierten Heterozyklus leicht absplittbar sind, dürfte der gesuchte Sauerstoff in einem anderen Teil des Moleküls eingebaut sein. Ein zweiter mit DADI festgestellter Fragmentierungszug zeigt die Abspaltung von 29  $\mu$  (Äthyl-Radikal) und anschlies-

send wiederum von 85  $\mu$ . Dadurch wird erhellt, dass der Sauerstoff weder in der Äthylseitenkette, noch im Heterozyklus lokalisiert sein kann. Wenn unsere Folgerung aus diesen Daten – der Aromat sei hydroxyliert – stimmt, müsste das Fragment  $m/e$  120 ein protoniertes Nitrilium-Ion sein und in einem nächsten Schritt HCN verlieren. Die DADI-Analyse zeigte diesen Übergang ( $m/e$  120  $\rightarrow$  93), womit auch der gesuchte Sauerstoff im Mesantoin-Metaboliten lokalisiert war. Dieses und das vorangegangene Beispiel zeigen, wie mit der DADI-MS der Abbau eines Moleküls beobachtet und verfolgt werden kann. Die Idee dieses «Molekül-Strippings» lässt sich nun weiterspinnen, auch in die Praxis umsetzen und zwar bei Oligomeren. Im Falle von Oligomeren wiederholt sich in der Molekel definitionsgemäss ein Grundstrukturelement periodisch. Eine parallel dazu verlaufende Periodizität der massenspektrometrischen Fragmentierung ist demzufolge zu erwarten. Gelingt es einen solchen Fragmentierungszug messend zu verfolgen, lässt sich eine Analyse der Baustein-Sequenz durchführen. Dies ist bei Oligopeptiden der Fall und soll hier näher erläutert werden [1, 5, 6]. Es ist wohlbekannt, dass Peptide nach Elektronenstoss-Ionisation beidseits der Carbonylgruppen brechen können (Abb. 8). Daher sind im Massenspektrometer Ionen des Typus X, Y, Z ... zu beobachten. Diese Ionen sind je aus einer unterschiedlichen Zahl von Aminfragmenten des Typs A, B, C ... und Carbonylgruppen (CO) zusammengesetzt. Die Aminfragmente A, B, C ... unterscheiden sich voneinander nur durch die verschiedenen, die Aminosäure charakterisierenden Seitenketten  $R_1, R_2, R_3 \dots$ . Diese Aminfragmente geben uns daher Auskunft über die Art der vorhandenen Aminosäuren. Die Aminosäure-Sequenz ist folglich aus der Ionensequenz



abzulesen.

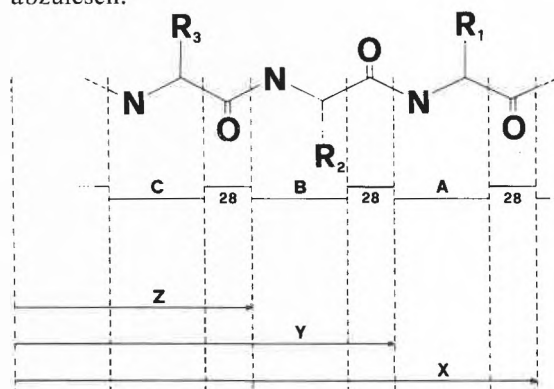


Abb. 8: Schematischer Aufbau eines Peptides mit sequenzcharakteristischen Ionen X, Y, Z.

Leider ist dieser leicht verständliche Fragmentierungszug in klassischen Massenspektren in der Regel durch eine Vielzahl weiterer, konkurrierender Fragmentierungszüge überlagert (z. B. Abspaltungen vor Seitenketten, Umlagerungen etc.). Die entsprechenden klas-

sischen Massenspektren sind daher auch nicht immer leicht zu interpretieren.

Hier bringt die DADI-MS die prinzipiell neue Möglichkeit, dem sequenzcharakteristischen Fragmentierungszug  $X^+ \rightarrow [X-CO]^+ \rightarrow Y^+ \rightarrow [X-CO]^+ \dots$  selektiv zu folgen – oder anders ausgedrückt, die Genese von sequenzcharakteristischen Ionen konsekutiv zu vermessen. Ein solches Ionenstripping führt zu einer erfolgreichen Aminosäure-Sequenzanalyse in Oligopeptiden. Dies sei am Beispiel des Tripeptides N-Acetyl-leu-ala-val-methylester erläutert. Die Startpartien der DADI-Spektren der konsekutiven Ionengenerationen sind in Abb. 9 wiedergegeben.

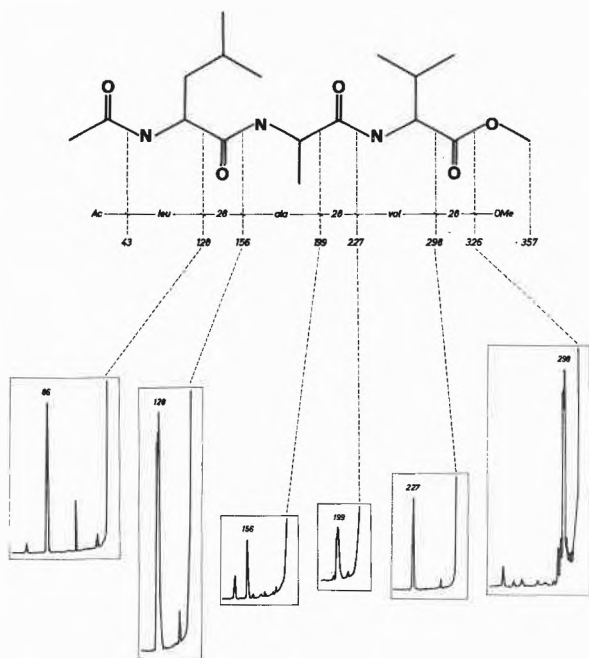


Abb. 9: Fragmentierung von N-Acetyl-leu-ala-val-methylester mit Startpartien der korrespondierenden DADI-Spektren.

Die sequenzcharakteristischen Signale sind leicht zu erkennen. Wichtig ist bei einer solchen Analyse, dass man das Prinzip  $X^+ \rightarrow [X-CO]^+ \rightarrow Y^+ \text{ etc.}$  nicht vergisst. D. h., nach der Abspaltung des Aminfragmentes  $A = [X-28] \rightarrow [Y]$  (Abb. 8) muss eine CO-Abspaltung auftreten. In diesem Sinne stellt der CO-Verlust (28 mu) eine Quitung dafür dar, dass die Messung einer Aminosäure-Sequenz folgt. Basierend auf dieser Erkenntnis wird daher die Analyse von N-Acetyltri-peptid-Methylester einem Schema folgen, das in Abb. 10 wiedergegeben ist. Der Schluss der Analyse wird bei so geschützten Peptiden durch die Abspaltung von Keten aus der N-terminalen Acetyl-Schutzgruppe angezeigt [6].

Wie die Erfahrung zeigte, funktioniert diese Art der Sequenzanalyse nicht nur in reinen Oligopeptiden, sondern auch in verunreinigten Proben. Die DADI-Massenspektrometrie filtert eben alle nicht interessierenden Ionen aus und analysiert nur die ausgewählte Ionenart. Damit ist uns auch ein potentieller Weg der Gemischanalyse aufgezeigt, der tatsächlich mit der

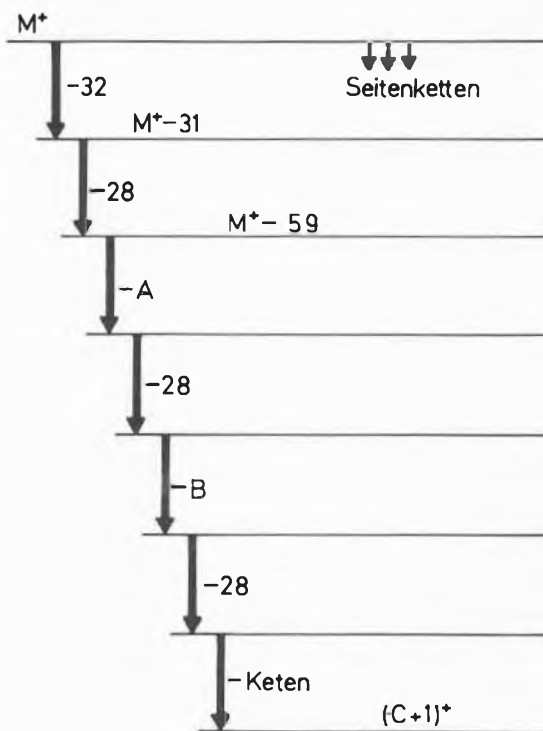


Abb. 10: Schematisches DADI-Messprogramm an einem N-Acetyl-tripeptid-methylester.

DADI-Massenspektrometrie auch beschriftet werden kann. Und zwar funktioniert dies nicht nur bei Gemischen verschieden grosser Moleküle, sondern sogar bei Isomeren-Gemischen. Als Beispiel seien Gemische von Oligo-Peptiden gleicher Aminosäure-Zusammensetzung, aber verschiedener Aminosäure-Sequenz erwähnt. Obschon die Molekül-Ionen dieser Oligopeptide die genau gleiche Masse aufweisen, lassen sich mit der DADI-MS die unterschiedlichen Sequenzen detektieren und verfolgen [5]. Diese neue Art der Aminosäuresequenzanalyse steht noch am Anfang ihrer Entwicklung. Trotzdem lässt sich bereits heute abschätzen, dass sie potentiell zumindest bezüglich des Zeitbedarfes den verbreitetsten nass-chemischen Methoden überlegen ist. Der Probenbedarf bewegt sich heute noch in der Grössenordnung der üblichen Sequenzanalysen. Computerisierte Datenerfassung und Auswertung, sowie verbesserte Messtechniken (z. B. «linked scans» [7]) werden Empfindlichkeit und Geschwindigkeit der Analysen vergrössern und dadurch mithelfen, eine Lücke in der Werkzeugkiste des Peptidsynthetikers und des Biochemikers zu schliessen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekte Nr. 2386.75 und 2.758-77, für die Unterstützung dieser Arbeiten.

#### Literatur

- 1 U. P. Schlunegger: *Angew. Chem.* 87 (1975) 731.
- 2 W. Wiegrebe, U. P. Schlunegger, F. Perrollaz und P. Riedl: *Arch. Pharm.*, im Druck.

- 3 U. P. Schlunegger in H. Richter und G. Spiteller: *Monatsh. Chem.* 107 (1976) 459.
- 4 A. K pfer, U. P. Schlunegger und J. Bircher: in Vorbereitung.
- 5 U. P. Schlunegger, P. Hirter und H. von Felten: *Helv.* 59 (1976) 406.
- 6 U. P. Schlunegger und P. Hirter: *Israel J. of Chemistry*, im Druck.
- 7 R. K. Boyd und J. H. Beynon: *Org. Mass Spectrometry* 12 (1977) 163.

## Plasminogen and Plasmin as Key-Substances within the Fibrinolytic System\*

Egon E. Rickli\*\*

Institute of Biochemistry, University of Berne, Berne, Switzerland

### Abstract

Plasminogen and plasmin are important proteins of the fibrinolytic system since they constitute a proteolytic mechanism which is responsible for the digestion of fibrin. The central event is the activation of plasminogen to the active protease plasmin by the action of activators which are widely distributed in the organism. Fibrinolysis is regulated by inhibitors influencing either the activation step or the generated plasmin activity.

Plasminogen is isolated by affinity chromatography using as the functional group of the adsorbent 6-aminohexanoic acid which is known to form complexes with plasminogen and plasmin. Plasminogen (mol. weight  $\sim 92000$ ) consists of a single polypeptide chain with  $\text{NH}_2$ -terminal Glu and COOH-terminal Asn. During the two-step activation, peptide material is liberated from the  $\text{NH}_2$ -terminal end of the original polypeptide chain and the cleavage of an Arg-Val bond in its COOH-terminal half produces the active, two-chain plasmin. The heavy chain (mol. weight  $\sim 59000$ ) has  $\text{NH}_2$ -terminal Lys and COOH-terminal Arg and the light chain (mol. weight  $\sim 25000$ ) which is the carrier of the active center, has  $\text{NH}_2$ -terminal Val and COOH-terminal Asn. The two chains are covalently linked apparently by two disulfide bridges. Two mechanisms of activation are discussed which differ in the nature of an intermediate product and in the sequence of events, but finally lead to the same end product. The primary structure of plasminogen and plasmin is known to a large extent. The catalytically functional part, the light chain, shows similarities to trypsin and other pancreatic proteases which are particularly evident from sequence homology in the vicinity of the essential Ser and His residues of the active center. The heavy chain contains up to five regions with an internal sequence homology which are in addition homologous to two regions in the "pro-part" of prothrombin.

### Introduction

The plasma proteins plasminogen and plasmin—a proenzyme/enzyme pair—are essential constituents of a proteolytic mechanism which is known as the fibrinolytic system. This system plays a role antagonistic to that of the blood clotting mechanism. During the latter process the soluble clotting protein fibrinogen polymerizes to a network of insoluble fibrin which contributes to the mechanical strength of the haemostatic plug. The fibrin deposition which normally develops as a natural counter-measure against lesions leads, as a pathological manifestation, also to the formation of intravascular thrombi which cause an impairment of

the blood circulation and may be the origin of additional hazardous events (embolism, cardiac infarction, etc.). The fibrinolytic system is responsible for maintaining the functioning and patency of the vascular system and also for the regulation of tissue repair by eliminating intra- and extravascular fibrin deposits and obstructions.

### The Fibrinolytic System

The elimination of fibrin occurs via proteolytic degradation into smaller soluble fragments by the action of plasmin. The fibrinolytic system is complicated by the fact that the substrate specificity of plasmin is relatively broad and that its proteolytic action is not restricted to the digestion of fibrin alone. To avoid random proteolysis of other plasma proteins, plasmin normally does not exist in the blood in its enzymatically active state, but occurs in the inactive proenzyme form (plasminogen). This precautionary measure, however, implies that the organism must have substances available, so-called activators, capable of converting plasminogen to plasmin and which can be released whenever plasminogen activation is required.

Fig. 1 shows a schematic representation of the fibrinolytic system. In the organism plasminogen activation can be produced by a variety of activators of which only the most important ones are listed.

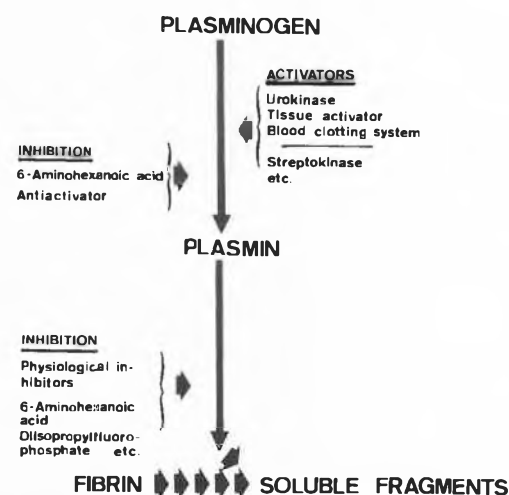


Fig. 1: Schematic representation of the fibrinolytic system.

\* Lecture given in German at the Fall-Meeting of the Swiss Chemists Association, November 5th, 1977, in Berne

\*\* Author's address: Prof. Dr. E. Rickli, Institut für Biochemie, Freiestrasse 3, CH-3012 Berne

Tissue activator is found in the tissue of most organs in various amounts [1–3]. In general, there exists a correlation between the activator content and the degree of vascularization of the organ tissue. This type of activator is tissue-bound and requires special techniques for its solubilization.

Urokinase is a plasminogen activating substance found in urine [4]. Its identity with activator isolated from human kidney tissue cultures strongly suggests that urokinase is synthesized in the kidneys [5–8]. This seems to disprove the hypothesis which assumed urokinase to be the excretory form of blood activator.

The possibility also exists of activating the fibrinolytic mechanism by the activated blood clotting system. This mechanism depends on activated Hageman factor (factor XII), prekallikrein and other factors and documents the close relation between blood coagulation, the kinin system and fibrinolysis [9–12].

These endogenous activators behave as very specific proteases with plasminogen and activate it according to the general pattern of a limited proteolysis.

It is interesting to note that streptokinase, an exogenous substance isolated from cultures of *Streptococcus haemolyticus* also has powerful plasminogen activating properties [13, 14]. Streptokinase differs from the other activators, such as urokinase, in being devoid of protease and esterase activity. However, streptokinase is capable of forming a stoichiometric 1:1 complex with plasminogen [15–17], and the conformational changes resulting from this interaction are apparently responsible for the induction of the active site in plasminogen. The end product of this activation, plasmin, is apparently the same as that produced by plasminogen activation with e.g. urokinase [18, 19].

The activation reaction of plasminogen and the enzymatic activity and action of the plasmin generated are regulated by a number of inhibitors.

In several reports physiological inhibitors of a protein nature are described which are supposed to act mainly or even exclusively on the activation mechanism [20, 21, 22]. The plasminogen activation is also inhibited by 6-aminohexanoic acid and similar compounds of comparable structure [23]. The manifestation of inhibitor activity by these substances depends on the presence of free terminal  $\text{NH}_2$ - and  $\text{COOH}$ -groups in the same molecule and in addition these functional groups must be separated from each other by a certain distance as in 6-aminohexanoic acid. These requirements are not only fulfilled by the straight-chain molecule of 6-aminohexanoic acid but also by certain cyclic compounds, such as p-aminomethyl benzoic acid [24] and 4-aminomethyl cyclohexane carboxylic acid [25]. The antifibrinolytic drug 6-aminohexanoic acid is also used in the isolation of plasminogen by affinity chromatography where it serves as the prosthetic group of the affinity adsorbent.

The spectrum of plasmin inhibitors is rather wide. It comprises physiological as well as unphysiological in-

hibitors on a polypeptide and protein basis [26–29]. In addition, 6-aminohexanoic acid and analogous compounds have also an inhibitory effect against plasmin activity although higher concentrations of inhibitor are required compared to the inhibition of the plasminogen activation. Plasmin is also inhibited by diisopropyl fluorophosphate indicating a close relation between this enzyme and trypsin or trypsin-like enzymes [30]. The active center serine residue which is characteristic for this group of enzymes was directly identified by *Summaria et al.* [31].

### Isolation of Plasminogen

Plasminogen is isolated by affinity chromatography. This technique has displaced the hitherto usual, mostly complicated methods of preparation which employed steps such as extractions and precipitations under a variety of conditions, ion exchange chromatography and gel filtration. The technique of affinity chromatography used here is based on the complex formation between plasminogen and 6-aminohexanoic acid (and similar aminocarboxylic acids). The affinity adsorbent is obtained by coupling lysine covalently via its  $\alpha$ -amino group to a suitable carrier, such as Sepharose [32] or polyacrylamide (Biogel P) [33]. Consequently the  $\alpha$ -carboxyl and  $\epsilon$ -amino groups of the coupled lysine remain free and thus represent the functional groups of the complex forming 6-aminohexanoic acid. The lysine-substituted adsorbents allow the specific isolation of plasminogen directly from plasma or plasminogen containing plasma fractions in a fast and simple way under mild conditions. The isolation procedure consists of an adsorption step, followed by washing off the unadsorbed plasma protein. The adsorbed plasminogen is eluted by displacement with phosphate buffer containing e.g. 6-aminohexanoic acid or by acidic buffer alone. The affinity chromatographic method yields intact, native plasminogen which is characterized by  $\text{NH}_2$ -terminal glutamic acid [33], whereas the other methods—if no special precautions are taken—easily lead to the formation of proteolytically altered plasminogen with lysine in the  $\text{NH}_2$ -terminal position.

### Molecular parameters of human plasminogen and plasmin

In Table 1 some of the most important molecular parameters of human plasminogen and plasmin are summarized. According to end group analyses plasminogen consists of a single polypeptide chain with approx. 820 amino acid residues.

Plasmin, however, comprises two polypeptide chains of different size (see fig. 2). The heavy chain (mol. wt.  $\sim 59000$ ) has  $\text{NH}_2$ -terminal Lys and  $\text{COOH}$ -terminal Arg and the light chain (mol. wt.  $\sim 25000$ ) is characterized by  $\text{NH}_2$ -terminal Val and  $\text{COOH}$ -terminal Asn.

Table 1: Molecular parameters of human plasminogen and plasmin (for refs. see e. g. [18, 33–38])

<i>Plasminogen</i>	
Molecular weight	~92 000
NH <sub>2</sub> -Terminus	Glu
COOH-Terminus	Asn
Isoelectric point	6.0–6.6 (with multiple molecular forms)
<i>Plasmin</i>	
Molecular weight	~84 000
Molecular weight of heavy chain	~59 000
Molecular weight of light chain	~25 000
NH <sub>2</sub> -Termini	Lys, Val
COOH-Termini	Arg, Asn

### PLASMINOGEN

Molecular weight ~ 92000



### PLASMIN

Molecular weight ~ 82000



Heavy chain

Molecular weight ~ 59000

Light chain

Molecular weight ~ 25000

Fig. 2: Polypeptide chain models of plasminogen (top) and of plasmin (bottom).

According to recent results [39] the two chains are covalently linked by two interchain disulfide bridges. In addition, each chain contains a number of stabilizing intrachain disulfide bridges [18] which, for reasons of clarity, are not shown in the drawing. The active site of plasmin with a Ser and His residue was shown to be located in the light chain [31, 40].

From the changes in the spectrum of terminal amino acid residues it becomes evident that certain peptide bonds are cleaved during the activation process. Moreover, a comparison of the molecular weight values between proenzyme and enzyme indicates the release of a peptide fragment during this process.

### Activation Mechanism of Human Plasminogen

The conversion of plasminogen to plasmin is characterized by at least two important events. They comprise the cleavage of an Arg-Val bond in the COOH-terminal half and the cleavage of at least one additional bond in the NH<sub>2</sub>-terminal region of plasminogen, accompanied by the release of a NH<sub>2</sub>-terminal peptide fragment. The enzymatic hydrolysis of the Arg-Val bond is of great importance since the generation of plasmin activity is directly related to the scission of this peptide bond and

the concomitant formation of the two-chain plasmin molecule.

These facts are well established and generally accepted. However, there still exists some controversy about details of the activation mechanism, notably about the sequence of peptide bond cleavage during this process. In fig. 3 two mechanisms are schematically shown which are open to discussion. In both instances the starting material is the same, native plasminogen with NH<sub>2</sub>-terminal glutamic acid (Glu-plasminogen). Also the end product of the activation, plasmin, is identical in both cases, but it is reached via two different pathways.

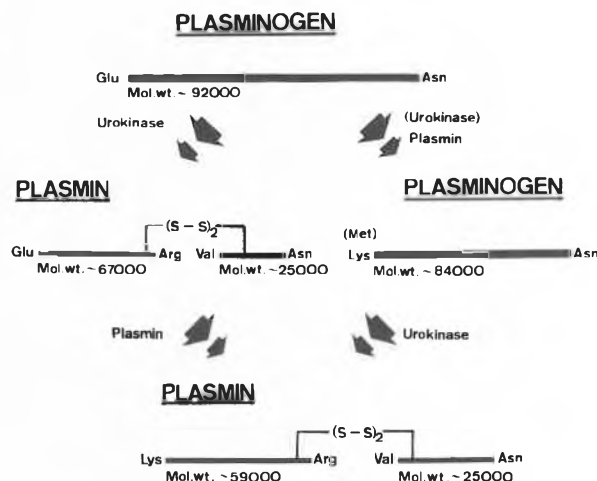


Fig. 3: Two possible pathways of the activation of human plasminogen to plasmin.

When activating plasminogen with urokinase (pathway to the left) in the presence of pancreatic trypsin inhibitor (to inhibit plasmin activity generated) *Summaria* et al. [41] and also *Violand* and *Castellino* [38] observed only the cleavage of the Arg-Val bond thus yielding a two-chain plasmin molecule with an intact heavy chain containing the entire NH<sub>2</sub>-terminal portion of the original Glu-plasminogen. The activation at high levels of urokinase, but in the absence of inhibitor, produced at least initially the same type of plasmin molecule. From these observations it follows that plasmin with an intact heavy chain is unstable and can only be preserved as long as the plasmin activity remains efficiently inhibited. The final stable plasmin with a shortened heavy chain bearing NH<sub>2</sub>-terminal Lys is obtained by plasminolysis, in an autolytic process, accompanied by the liberation of peptide material from the NH<sub>2</sub>-terminal end of the heavy chain.

*Wiman* and *Wallén* [42] and also *Rickli* and *Otavsky* [43, 44] (pathway to the right) observed during the plasminogen activation with urokinase (in the absence of inhibitor) the liberation of peptide material from the NH<sub>2</sub>-terminal portion of Glu-plasminogen prior to the urokinase catalyzed cleavage of the Arg-Val

bond in the second step. The liberation of the peptide moiety in the first step (later confirmed by *Walther* et al. [45, 46]) leads to an enzymatically inactive, modified one-chain plasminogen (molecular weight  $\sim 84000$ ). The original  $\text{NH}_2$ -terminal amino acid residue of this urokinase induced intermediate is according to *Wiman* and *Wallén* [42] Met, whereas other  $\text{NH}_2$ -terminal residues observed must be ascribed to secondary proteolysis under the influence of traces of already generated plasmin. Once plasmin is formed it will apparently compete with the action of urokinase in the first step and give rise to the formation of an intermediate, one-chain plasminogen with  $\text{NH}_2$ -terminal Lys (Lys-plasminogen). It represents a well known proteolytically altered species of plasminogen which, as *Claeys* et al. [47] demonstrated, is rapidly generated in solutions of Glu-plasminogen under the action of traces of active plasmin with the concomitant liberation of peptide material originating from the  $\text{NH}_2$ -terminal region of the native proenzyme.

The questions which arise concerning the two mechanisms are whether the cleavage of the  $\text{NH}_2$ -terminal peptide material is a prerequisite for the subsequent cleavage of the Arg-Val bond and whether urokinase is actually capable of hydrolyzing the necessary peptide bond(s) in the  $\text{NH}_2$ -terminal region of Glu-plasminogen. The results of *Summaria* et al. [41] and of *Violand* and *Castellino* [38] obtained in their system obviously negate these questions. On the other hand *Wiman* and *Wallén* [48] showed that in Glu-plasminogen, in which the  $\epsilon$ - $\text{NH}_2$  groups of the Lys residues were blocked with maleic anhydride, urokinase indeed cleaved an Arg-Met bond (positions 68 and 69) which is apparently identical to the bond cleaved in the first, urokinase catalyzed step of the activation which produced the intermediate product with  $\text{NH}_2$ -terminal Met. *Sjöholm* et al. [49] then demonstrated that the liberation of the  $\text{NH}_2$ -terminal peptide moiety induces conformational changes which may be of importance in the resulting intermediate in view of the subsequent Arg-Val bond cleavage. It has been shown by several authors that the conversion of the native Glu-plasminogen to the degraded form (Met- or Lys-plasminogen), either by plasmin or activator, causes an increase in susceptibility of the proenzyme molecule to activators and thus an enhancement of the activation rate.

The controversy over the points mentioned is not yet settled and can probably only be solved if these questions are treated within the entire context of the fibrinolytic system, notably taking into consideration the presence

in vivo of fibrin. At this point it must be born in mind that the reported reactions and sequences of events—each one for itself seemingly correct when considered as a separate entity—were determined with the individual purified proteins in vitro which does not necessarily mean identity with the in vivo process.

### Primary Structure of Human Plasminogen and Plasmin

The major features of the primary structure of human plasminogen and plasmin have been elucidated through the contributions of several research groups [see e.g. refs. 39, 45, 50–58]. From the diversity of this information only a few characteristic aspects will be discussed.

The light chain as the carrier of the catalytic properties of plasmin resembles trypsin and related proteases, not only in the Ser and His residues commonly present in the active center, but also in terms of amino acid sequence. Of particular interest is the sequence constellation in the immediate vicinity of the active center Ser residue, where homology and over a short distance even identity with the corresponding sequence of some pancreatic proteases [59] and also of thrombin [60] are found (see table 2). A similar constellation also exists in the vicinity of the active His residue. Besides these two important regions, additional segments in the enzymes mentioned can be detected which show sequence homology. It was therefore assumed that these enzymes apparently evolved from a common ancestor molecule in which certain important regions such as the catalytic center and its vicinity behaved very conservatively during the evolutionary process and were thus preserved.

The heavy chain of human plasmin contains at least three and probably five regions which show extensive sequence homologies and which in addition are homologous with two regions (residues 138–147 and 243–252) in the so-called “pro-part” of prothrombin [50]. These two segments form the COOH-terminal part of two internally homologous kringle regions [60], pretzel-shaped structures in which the loops of the polypeptide chain are stabilized by three disulfide bridges. According to the sequence homology with the “pro-part” of prothrombin, *Claeys* et al. [50] postulated that the heavy chain of human plasmin must be arranged in possibly as many as five discrete kringle regions, indicating that a partial gene “quintiplication” has occurred during the evolution of plasminogen. This involved the same basic structure as found in duplicated form in pro-

Table 2: Amino acid sequence in the vicinity of the active center Ser residue (\*) of some pancreatic proteases [59] and of human plasmin [39, 40]

Porcine elastase:	- Gly - Cys - Gln - Gly - Asp - Ser* - Gly - Gly - Pro - Leu - His - Cys -
Bovine trypsin:	- Ser - Cys - Gln - Gly - Asp - Ser* - Gly - Gly - Pro - Val - Val - Cys -
Bovine chymotrypsin A:	- Ser - Cys - Met - Gly - Asp - Ser* - Gly - Gly - Pro - Leu - Val - Cys -
Bovine chymotrypsin B:	- Ser - Cys - Met - Gly - Asp - Ser* - Gly - Gly - Pro - Leu - Val - Cys -
Human plasmin:	- Ser - Cys - Gln - Gly - Asp - Ser* - Gly - Gly - Pro - Leu - Val - Cys -

thrombin, documenting the close relationship between the two proteins which may be attributed to a common ancestry.

### Concluding Remarks

The data available so far allow a limited insight into the central process of a complex system which, as most biochemical mechanisms, is characterized by the subtle interaction of different factors governing the nature and sequence of individual events. Of particular importance is the knowledge of the amino acid sequence of plasminogen and plasmin which for instance now enables the precise location of the peptide bonds hydrolyzed during the activation and which also provides the basis for relating on a molecular basis biological functions to structural aspects of the two proteins.

### Acknowledgments

The author is indebted to Drs. R. Strässle and R. Studer, Diagnostic Research Department, F. Hoffmann-La Roche, Basel, for the generous gift of human urokinase, and to Dr. D. Gillessen, Mr. W. Lergier and Mr. M. Manneberg of the same department, F. Hoffmann-La Roche, for amino acid analyses and sequence determinations.

The skilful technical assistance of Mrs. Wendy E. Otavsky, Mrs. Edith Moser and Miss Beatrice Meier is gratefully acknowledged. I wish to thank the Central Laboratory, Blood Transfusion Service of the Swiss Red Cross for the supply of human plasma.

Contributions of the author cited in this article were supported by grants 3.525.71 and 3.273.74 of the Swiss National Science Foundation.

### References

- 1 T. Astrup and P. M. Permin: *Nature* 159 (1947) 681.
- 2 H. J. Tagnon and G. E. Palade: *J. Clin. Invest.* 29 (1950) 317.
- 3 O. K. Albrechtsen: *Brit. J. Haematol.* 3 (1957) 284.
- 4 R. G. MacFarlane and J. Pilling: *Nature* 159 (1947) 779.
- 5 R. H. Painter and A. F. Charles: *Amer. J. Physiol.* 202 (1962) 1125.
- 6 G. H. Barlow and L. V. Lazer: *Thrombos. Res.* 1 (1972) 201.
- 7 M. B. Bernik and H. C. Kwaan: *J. Clin. Invest.* 48 (1969) 1740.
- 8 M. B. Bernik, W. F. White, E. P. Oller and H. C. Kwaan: *J. Lab. Clin. Med.* 84 (1974) 546.
- 9 S. G. Iatridis and J. H. Ferguson: *J. Clin. Invest.* 41 (1962) 1277.
- 10 D. Ogston, C. M. Ogston, O. D. Ratnoff and C. D. Forbes: *J. Clin. Invest.* 48 (1969) 1786.
- 11 A. P. Kaplan and K. F. Austen: *J. Exp. Med.* 136 (1972) 1378.
- 12 K. Laake and A. M. Venneröd: *Thrombos. Res.* 4 (1974) 285.
- 13 W. S. Tillet and R. L. Garner: *J. Exp. Med.* 58 (1933) 485.
- 14 S. Müllertz and M. Lassen: *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* 82 (1953) 264.
- 15 M. C. Davies, M. E. Englert and E. C. de Renzo: *J. Biol. Chem.* 239 (1964) 2651.
- 16 W. F. Barg, E. Boggiano and E. C. de Renzo: *J. Biol. Chem.* 240 (1965) 2944.
- 17 Ch.-M. Ling, L. Summaria and K. C. Robbins: *J. Biol. Chem.* 242 (1967) 1419.
- 18 K. C. Robbins, L. Summaria, B. Hsieh and R. J. Shah: *J. Biol. Chem.* 242 (1967) 2333.
- 19 D. K. McClintock, M. E. Englert, C. Dziobkowski, E. H. Snedeker and P. H. Bell: *Biochemistry* 13 (1974) 5334.
- 20 N. Aoki and K. N. von Kaulla: *Amer. J. Physiol.* 220 (1971) 1137.
- 21 N. Aoki and T. Kawano: *Amer. J. Physiol.* 223 (1972) 1334.
- 22 U. Hedner: *Thrombos. Diathes. Haemorrh.* 30 (1973) 414.
- 23 N. Alkjaersig, A. P. Fletcher and S. Sherry: *J. Biol. Chem.* 234 (1959) 832.
- 24 K. Lohmann, F. Markwardt and H. Landmann: *Thrombos. Diathes. Haemorrh.* 10 (1964) 424.
- 25 S. Okamoto and V. Okamoto: *Keio med. J.* 11 (1962) 105.
- 26 N. Heimburger, H. Haupt and H. G. Schwick, in H. Fritz and H. Tschesche (eds.): *Proceedings of the International Research Conference on Proteinase Inhibitors.* Walter de Gruyter, New York 1971, pp. 1–21.
- 27 D. Collen: *Eur. J. Biochem.* 69 (1976) 209.
- 28 H. Fritz, H. Tschesche, L. J. Greene and E. Truscheit (eds.): *Bayer-Symposium V. Proteinase Inhibitors,* Springer Verlag, Berlin 1974.
- 29 R. Vogel, I. Trautschold and E. Werle: *Natural Proteinase Inhibitors,* Academic Press, New York 1968.
- 30 L. A. Mounter and B. A. Shipley: *J. Biol. Chem.* 231 (1958) 855.
- 31 L. Summaria, B. Hsieh, W. R. Groskopf, K. C. Robbins and G. H. Barlow: *J. Biol. Chem.* 242 (1967) 5046.
- 32 D. G. Deutsch and E. T. Mertz: *Science* 170 (1970) 1095.
- 33 E. E. Rickli and P. A. Cuendet: *Biochim. Biophys. Acta* 250 (1971) 447.
- 34 P. Wallén and B. Wiman: *Biochim. Biophys. Acta* 221 (1970) 20.
- 35 P. Wallén and B. Wiman: *Biochim. Biophys. Acta* 257 (1972) 122.
- 36 K. C. Robbins, L. Summaria, D. Elwyn and G. H. Barlow: *J. Biol. Chem.* 240 (1965) 541.
- 37 L. Summaria, L. Arzadon, P. Barnabe and K. C. Robbins: *J. Biol. Chem.* 248 (1973) 2984.
- 38 B. N. Violand and F. J. Castellino: *J. Biol. Chem.* 251 (1976) 3906.
- 39 B. Wiman: *Eur. J. Biochem.* 76 (1977) 129.
- 40 W. R. Groskopf, B. Hsieh, L. Summaria and K. C. Robbins: *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 359.
- 41 L. Summaria, L. Arzadon, P. Barnabe and K. C. Robbins: *J. Biol. Chem.* 250 (1975) 3988.
- 42 B. Wiman and P. Wallén: *Eur. J. Biochem.* 36 (1973) 25.
- 43 E. E. Rickli and W. I. Otavsky: *Biochim. Biophys. Acta* 295 (1973) 381.
- 44 E. E. Rickli and W. I. Otavsky: *Proceedings of the Fourth International Congress on Thrombosis and Haemostasis,* Vienna 1973, p. 185.
- 45 P. J. Walther, H. M. Steinmann, R. L. Hill and P. A. McKee: *J. Biol. Chem.* 249 (1974) 1173.
- 46 P. J. Walther, R. L. Hill and P. A. McKee: *J. Biol. Chem.* 250 (1975) 5926.
- 47 H. Claeys, A. Molla and M. Verstraete: *Thrombos. Res.* 3 (1973) 515.
- 48 B. Wiman and P. Wallén: *Eur. J. Biochem.* 50 (1975) 489.
- 49 I. Sjöholm, B. Wiman and P. Wallén: *Eur. J. Biochem.* 39 (1973) 471.
- 50 H. Claeys, L. Sottrup-Jensen, M. Zajdel, T. E. Petersen and S. Magnusson: *FEBS Letters* 61 (1976) 20.
- 51 B. Wiman: *Eur. J. Biochem.* 39 (1973) 1.
- 52 B. Wiman and P. Wallén: *Eur. J. Biochem.* 58 (1975) 539.
- 53 R. A. Laursen and H. M. Lee: *FEBS Letters* 56 (1975) 70.
- 54 B. Wiman and P. Wallén: *Eur. J. Biochem.* 57 (1975) 387.
- 55 W. R. Groskopf, L. Summaria and K. C. Robbins: *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 3590.
- 56 K. C. Robbins, P. Barnabe, L. Arzadon and L. Summaria: *J. Biol. Chem.* 248 (1973) 1631.
- 57 K. C. Robbins, P. Barnabe, L. Arzadon and L. Summaria: *J. Biol. Chem.* 248 (1973) 7242.
- 58 E. E. Rickli, W. Lergier and D. Gillessen: *Biochim. Biophys. Acta* 439 (1976) 47.
- 59 D. M. Shotton and B. S. Hartley: *Nature* 225 (1970) 802.
- 60 S. Magnusson, T. E. Petersen, L. Sottrup-Jensen and H. Claeys: in *Proteases and Biological Control* (E. Reich, D. B. Rifkin and E. Shaw, eds.), Cold Spring Harbor Laboratories, (1975) p. 123.

## Die Chemischen Institute der Universität Bern – Gestern und Heute\*

H. Nitschmann\*\*

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Den Anfang der hier kurz zu beschreibenden Geschichte macht ein Versprechen der Berner Regierung, das nicht eingelöst wurde.

Als 1785 *Johann George Tralles* an die damalige «Oberschule» zu Bern berufen wurde, um Mathematik, Physik und «auf Verlangen hin auch Chemie» zu lehren, war verfügt worden, dass «eine Kammer zu einem chemischen Laboratorium ausfindig gemacht und gehörig zubereitet» werden solle. Tralles, der als sehr fähig galt, blieb – ohne eine solche Kammer – immerhin 18 Jahre in Bern.

Als 1805 die «Akademie» gegründet wurde, wurde auch eine Professur für Physik und Chemie geschaffen und dem Thuner *Johann Friedrich Beckh* übertragen. Beckh konnte endlich 1810 in Herrn Tillmanns Haus (dort steht heute das Hotel Bellevue) eine Küche und zwei Zimmer zum Experimentieren mieten.

Diese drei Räume dürfen also wohl als die Urzelle der Berner Chemischen Institute angesehen werden.

Auf Beckh folgte 1812 der Apotheker *Philip Friedrich Beck*, dessen Lehrauftrag auf allgemeine, technologische und pharmazeutische Chemie lautete. Er konnte sich im Akademiegebäude, einem ehemaligen Kloster, das am Platz des heutigen Kasinos stand, einrichten. Das eigentliche Labor war auch hier wieder eine Küche. Finanzieren musste Beck sein Labor weitgehend mit der von ihm noch betriebenen Apotheke. Er starb neun Jahre nach seiner Berufung.

Von 1821 bis 1861 vertrat der Berner *Carl Emanuel Brunner* die Chemie, zuerst an der «Akademie» und dann an der durch eine Reorganisation 1834 aus jener hervorgegangenen Hochschule\*\*\*. Die ganzen 40 Jahre seines akademischen Wirkens musste der hochbegabte und vielseitige Brunner im alten Klostergebäude verbringen und es gelang ihm nicht, die hohen Herren in der Regierung davon zu überzeugen, dass das räumlich und einrichtungsmässig Gebotene eines ordentlichen Professors für theoretische, pharmazeutische und technische Chemie unwürdig war. Einer Eingabe, die Brunner 1843 an die Regierung gemacht hat und die *B. Strahlmann* [1] kürzlich aus den Archiven ausgegraben hat, sei hier einiges entnommen. Brunner weist auf den Gegensatz zu den Laboratorien von Basel, Genf, Lausanne und Zürich hin und stellt fest,

die ganze Lokalität, welche die Berner Hochschule als Chemische Anstalt aufzuweisen habe, bestehe aus einem unzweckmässigen Hörsaal ohne Vorkehrungen zu Feuerapparaten, einem engen Laboratorium, ebenfalls ohne hinlängliche Feuer-Vorrichtungen und Luftzüge und einem ganz kleinen Kabinett zur Versorgung von Instrumenten und Sammlungen. «Der Lehrer muss mit seinen Schülern im Dampf und Qualm von Säuren und anderen Gasarten beinahe ersticken, hat keinen Quadratfuss Raum, wo er eigene Arbeiten zum Vortheil der Anstalt oder der Wissenschaft unternehmen könnte, muss, wenn er etwas dieser Art thun will, sich ausserhalb des akademischen Laboratoriums auf eigene Kosten einmieten und Bedienung halten, muss alles, was zum Unterricht gehört, selbst vorbereiten, neben seiner Lehrstelle die Stelle eines Präparators versehen – und dieser Zustand dauert für den Unterzeichneten bereits 21 Jahre.»

Bis 1844 gab es in dieser Anstalt keine Wasserleitung. Der Famulus musste das nötige Wasser auf seinem Rücken vom Schulhausbrunnen herbei holen, wo er sich in die Schlange der Wartenden stellen musste und so viel Zeit verlor. Erst 1861, kurz vor dem Rücktritt Brunners, wurde das Laboratorium an die seit 1843 bestehende städtische Gasversorgung angeschlossen. Trotz aller dieser Einschränkungen hat Brunner zahlreiche, vor allem analytische Arbeiten publiziert und stand z.B. bei *J.J. Berzelius* in hohem Ansehen. Eine eingehendere Würdigung Brunners hat *B. Strahlmann* [2] 1967 publiziert.

Brunners Nachfolger wurde 1862 *Valentin Schwarzenbach*. In Schwarzenbachs Amtszeit, die bis 1890 dauerte, fällt die Verlegung der chemischen Anstalt 1874 aus dem alten Klostergebäude in die ehemalige Kavalleriekaserne am Bollwerk, gegenüber der jetzt noch stehenden früheren Hauptpost. Hier konnten elf zum Teil weite Räume bezogen werden, die – wenngleich nicht gerade zweckmässig – doch einigermaßen zeitgemäss eingerichtet wurden. Jedenfalls konstatierte Schwarzenbach 1884 selber: «Im ganzen ist unsere Anstalt, besonders seit wir auch Dampf- und Wasserkraft zur Verfügung haben, sicher allen unseres Landes ebenbürtig.»

Von Schwarzenbach schrieb *W. Feitknecht* [3] 1944 zwar schlicht: «In der chemischen Literatur finde ich keine Arbeiten von Schwarzenbach, die von wissenschaftlicher Bedeutung wären.» Schwarzenbach bearbeitete aber zahlreiche technische und industrielle Untersuchungsaufträge.

Für Bern von ganz besonderer Bedeutung wurde es, dass Schwarzenbach aus Würzburg einen Assistenten kommen liess namens *Dr. Georg Wander*. Nach 2 ½

\* Vorgetragen an der Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 5. November 1977 in Bern

\*\* Prof. emer. Dr. H. Nitschmann, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

\*\*\* Das Gesetz von 1834 über die «Hochschule» wurde – nach mancherlei später erfolgten Zusätzen und Änderungen – erst 1954 durch ein neues Gesetz abgelöst.

Jahren Tätigkeit bei Schwarzenbach, d.h. 1865, eröffnete Wander dann in Bern einen eigenen chemischen Betrieb, der sich schliesslich zu einer weltbekannten Firma für Pharmazeutika und Diätetika entwickeln sollte.

In die fast 30jährige Amtszeit von Schwarzenbach fällt ein Ereignis an der medizinischen Fakultät, das für die Entwicklung der Berner Chemie als Ganzes gesehen von grosser Bedeutung war und deshalb in diesem kurzen Rückblick nicht unerwähnt bleiben darf. 1876 wurde der gebürtige Pole *Marcellus von Nencki* zum ausserordentlichen Professor für medizinische Chemie und zum Direktor des medizinisch-chemischen Laboratoriums ernannt. Dieses Laboratorium, später Institut genannt, befand sich anfangs in der alten Staatsapothekengasse an der Kochergasse. Nencki, ein hochbegabter Mediziner und Chemiker, wirkte insgesamt 20 Jahre an der medizinischen Fakultät und wurde gefolgt von einer Reihe weiterer Vertreter der medizinischen Chemie, welche diese Disziplin in Bern zu hohem Ansehen führten. Für Einzelheiten dieser Entwicklung sei auf die 1976 erschienene Schrift «100 Jahre medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern» [4] mit den historischen Rückblicken von *M. H. Bickel* und *E. Ritter* und von *H. Aebi* verwiesen. Hier müssen wir uns darauf beschränken, die Entwicklung der Chemie an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät weiter zu verfolgen.

Nach dem Tode von Schwarzenbach (1890) wurden aus der einen und einzigen Chemieprofessur deren zwei gemacht. Für anorganische, analytische und technologische Chemie wurde der Berner Jurassier *Arnold Rossel* (geboren in Courtelary) berufen. Für theoretische und organische Chemie holte der Regierungsrat aus Deutschland den in Polen geborenen *Stanislaus von Kostanecki*, der sich in Bern mit seinen Arbeiten über Pflanzenfarbstoffe (Flavone) einen Namen machte.

Was das Institut anbelangt, so zeigte sich, dass die Räume in der ehemaligen Kavalleriekaserne nun absolut nicht mehr genügten. Für 80 bis 100 Praktikanten standen knapp 60 Arbeitsplätze zur Verfügung; ein Bibliothekszimmer fehlte ganz. Das von den beiden neuen Dozenten aufgestellte Raumprogramm wurde vom kantonalen Bauamt verwendet, um ein zwar bescheideneres, aber doch noch recht grosszügiges Neubauprojekt auszuarbeiten, welches am 24. November 1890 vom Grossen Rat gutgeheissen wurde. Es wurde ein Baukredit von Fr. 491 000.– gesprochen, dem später ein Einrichtungskredit von Fr. 38 000.– folgte. Der Bau des Institutes erfolgte in den Jahren 1891 und 1892 an der Freien Strasse im Länggass-Quartier, in damals abgelegener Lage, wie eine alte Photographie (vgl. *B. Strahlmann* [1]) bezeugt. Das Institut konnte 1893 bezogen werden.

Der Neubau mit seiner 83 m langen Front und dem Grundriss eines flachen U bot eine Nutzfläche von ca. 2500 m<sup>2</sup> (Abb. 1). Der Ostflügel nahm die anorganische Chemie auf, der um wenig kleinere Westflügel



Abb. 1: Das alte Chemiegebäude, Freiestrasse 3.

die organische Chemie. Neben zwei grossen und einem kleinen Hörsaal, den grossen Arbeitsälen für den praktischen Unterricht war eine grössere Zahl von kleineren Laboratorien und Räumen für Spezialunterricht und Forschung vorhanden. *W. Feitknecht* schrieb 1944 [3]: «Es spricht für die Grosszügigkeit der Anlage, dass sie während 50 Jahren fast ohne bauliche Erweiterung die Chemie an der Berner Universität beherbergen konnte. Die durch die rasche Entwicklung der Chemie, vor allem in physikalisch-chemischer Richtung, bedingten Erweiterungen und Neueinrichtungen liessen sich in den vorhandenen Räumen unterbringen. Erst 1937 musste durch den Anbau eines kleinen Laboratoriums und zweier Assistentenzimmer dem starken Raumangel Abhilfe geschaffen werden.»

Kehren wir aber zurück zur Jahrhundertwende. Rossel war nur drei Jahre im neuen Institut tätig, dann ging er – von der Regierung entlassen – in die Industrie (1896). Rossels folgerschwerste Tat war wohl, dass er eine «chemisch-landwirtschaftliche Kontrollstation», die er schon früher als Lehrer an der Landwirtschaftlichen Schule in Rüti bei Bern gegründet hatte, dem anorganisch-chemischen Institut anschloss. Die Kontrollstation wurde nach Rossels Austritt 1897 vom Bund übernommen und als «Eidgenössische Agrikulturchemische Anstalt» aufs Liebefeld verlegt und entsprechend ausgebaut.

Rossels Nachfolger als Anorganiker und Direktor des anorganisch-chemischen Institutes wurde der Deutsche *Carl Friedheim*, der von 1897 bis zu seinem Tode im Jahre 1909 im Amte war. Friedheim war vor allem als Herausgeber der 7. Auflage von Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie unter seinen Zeitgenossen bekannt.

Nach der Jahrhundertwende standen die beiden chemischen Institute unter der Leitung der folgenden Direktoren:

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie	
1909–1938	<i>V. Kohlschütter</i>
1939–1944	<i>W. Feitknecht</i> und <i>R. Flatt</i> , gemeinsam
1945–1965	<i>W. Feitknecht</i>
ab 1966	Kollegiale Leitung und wechselnde Direktion

## Institut für organische Chemie

1911–1932 *J. Tambor*1932–1935 *F. Ephraim*1935–1972 *R. Signer*

ab 1973 Kollegiale Leitung und wechselnde Direktion

## Institut für Biochemie (gegründet 1975)

seit 1975 *P. Zahler*

Es ist nicht möglich, in diesem kurzen Rückblick, der ja primär den baulichen Verhältnissen gelten soll, auf Persönlichkeit und Leistungen dieser Institutsdirektoren einzugehen. Ich muss auch darauf verzichten, all die übrigen Chemiedozenten auch nur mit Namen zu nennen, die im Laufe der Jahrzehnte dazugekommen sind und in Lehre und Forschung mitgearbeitet haben und zum Teil noch mitarbeiten. Zusammensetzung und Aktivität des heutigen Dozentenstabes werden Ihnen ja in den nachfolgenden Vorträgen gezeigt.

Das alte Institut, welches, 50 Jahre alt, gerade noch reichte, wurde nach dem Zweiten Weltkrieg bis zum Äussersten genutzt: die Abwärtswohnung wurde zur Bibliothek und noch der hinterste Kellerraum wurde zum Laboratorium verwandelt. Ein Leichtbau, 1960 im Garten des Institutes aufgestellt, brachte der anorganischen Chemie eine gewisse Entlastung. Kurz darauf wurde eine von der Verwaltung offerierte Gelegenheit ergriffen und ein Teil des Unterrichtes (Mediziner, «Nebenfächler») in das alte Fabrikgebäude der Simplex (Länggass-Strasse 7) verlegt, das schon der Physik während ihrer Neubauphase zum Ausweichen gedient hatte. Trotzdem es dort in vielen Räumen wahrhaft schauerlich aussah und das Experimentieren mit grosser Brandgefahr verbunden war, konnte der ersehnte Auszug aus «der Simplex» erst anfangs dieses Jahres nach Fertigstellung des zweiten Neubautraktes erfolgen. Die Verlegung der Chemie-Vorlesungen für die Mediziner in die Aula des benachbarten Oberseminars brachte platzmässig keine Entlastung, da nun die Grundvorlesungen doppelt gelesen werden mussten.

Als Ende der fünfziger Jahre der bekannte Anstieg der Zahl neu Eintretender Studenten allenthalben einsetzte,



Abb. 2: Die Raumplaner des neuen Chemiegebäudes, v.l.n.r.: Prof. R. Signer, Prof. K. Huber, Prof. W. Feitknecht (1960).

konnte die Erziehungsdirektion, der es nie an Verständnis für die Anliegen der Chemie gefehlt hatte, den Regierungsrat davon überzeugen, dass mit der Chemie nun etwas gehen müsse.

Am 29. Juli 1960 erteilte der Regierungsrat der Baudirektion den Auftrag, die Neugestaltung der Chemischen Institute an die Hand zu nehmen.

Wie üblich wurden die Chemiedozenten aufgefordert, unter Leitung der damaligen Institutsdirektoren Feitknecht und Signer, ein Raumprogramm aufzustellen. Es war Professor *Kurt Huber* vom Institut für anorganische und physikalische Chemie, der von allen Dozenten wohl am meisten Zeit und Mühe für diese Aufgabe und später für die nötige Zusammenarbeit mit dem Architekten aufgewendet hat (Abb. 2). Für die Baufragen des Südblockes hat sich später Prof. Dr. *H. Arm* besonders eingesetzt.

Die Erstellung eines Raumprogrammes für ein grosses Institut ist eine heikle Aufgabe. Prognosen über Studentenzahlen in der Zukunft sind unsicher und sollten doch die Planungsgrundlage abgeben; das Programm sollte im Interesse des Faches möglichst grosszügig sein, aber man muss auch berücksichtigen, dass der Baukredit schlussendlich in einer kantonalen Abstimmung gewährt werden muss; man sollte künftige Entwicklungen in Unterricht und Forschung, die man noch gar nicht kennt, berücksichtigen; man sollte auch ein allseitig annehmbares Gleichgewicht zwischen den Raumansprüchen der verschiedenen Fachrichtungen und ihrer Vertreter herstellen.



Abb. 3: Modell des neuen Chemiegebäudes, Freiestrasse 3 (Architekt *Rolf Berger*, Bern).

Das Raumprogramm, das schliesslich eingereicht und im Sommer 1961 vom Regierungsrat genehmigt wurde, sah eine reine Nutzfläche von ca. 9500 m<sup>2</sup> vor. Der Berner Architekt *Rolf Berger* wurde von der Baudirektion mit der Projektierung beauftragt. Er legte im Dezember 1962 ein vorläufiges Projekt vor. Das Projekt und vor allem auch die Frage nach dem möglichen Standort wurde ein Jahr lang diskutiert. Im Dezember 1963 wurde Architekt Berger mit der Detailplanung für einen Neubau am bisherigen Standort beauftragt. Nach weiteren zwei Jahren, im Januar 1967, nahm die Regierung das fertige Projekt Berger mit der Kostenberechnung entgegen. Nachdem auch der Grosse Rat das Geschäft einstimmig positiv verabschiedet hatte, konnte endlich am 4. Mai 1969 der «Volksbeschluss

betreffend Neubau des Chemischen Institutes der Universität Bern» zur kantonalen Abstimmung gebracht werden. Die Baukosten, inklusive Einrichtung und ein provisorischer Barackenbau, waren mit 39 ½ Millionen Franken veranschlagt. Von dieser Summe war annähernd die Hälfte als Beitrag des Bundes zu erwarten.

Gross war damals die Spannung der Chemiedozenten, und gross war ihre Freude über die eindeutige Annahme der Vorlage durch das Berner Volk mit 47 103 Ja- gegen 23 287 Nein-Stimmen; nur zwei kleine Amtsbezirke (Frutigen und Oberhasli) hatten knapp abgelehnt.

Wie sieht das Projekt, das inzwischen mit nur geringfügigen Abänderungen realisiert wurde, aus? (Abb. 3). Da auf dem Grund des alten Institutes gebaut werden musste und da eine Aussiedlung der gesamten Chemie für die ganze Bauperiode nicht in Frage kam, musste in zwei Etappen gebaut werden. Die ganze Anlage besteht aus zwei Gebäuden, Nordblock und Südblock, die – parallel laufend – gegeneinander versetzt und durch einen Treppentrakt miteinander verbunden sind. Zuerst wurde die Hälfte des alten Institutes, welche die organische Chemie beherbergt hatte, abgerissen und an ihrer Stelle der strassennahe, siebenstöckige Nordblock errichtet. Diese Bauetappe dauerte von 1971 bis Ende 1973. Die anorganische und physikalische Chemie konnte also aus ihren alten Räumlichkeiten direkt in den für sie vorgesehenen neuen Nordblock umziehen.

Die organische Chemie fand für die Zeit vom Herbst 1971 bis zum Sommer 1977 Unterkunft in einem eigens an der Erlachstrasse erstellten Leichtbau; sie hatte also zwei Umzüge hinter sich, als sie im Sommer dieses Jahres (1977) in dem in der zweiten Bauetappe erstellten Südblock installiert war. Mit der Aufgabe des Leichtbaues Erlachstrasse 9a erfolgte auch die Aufgabe der Räumlichkeiten im alten Simplexgebäude.

Im Simplexgebäude hatte Professor *Eugen Grob* seit 1961 nicht nur organische Chemie für Nebenfachstudenten unterrichtet, sondern auch eine Forschungsgruppe aufgebaut, die Probleme der Naturstoffchemie und der pflanzlichen Biochemie bearbeitete. Im Raumplan von 1961 konnten seine Wünsche für biochemische Forschungsräume gerade noch untergebracht werden. Am 31. Mai 1972 starb Professor Grob ganz unerwartet, mitten aus seiner erfolgreichen Tätigkeit als Dozent und als Forscher heraus.

Mit der Frage seiner Nachfolge wurde die phil. nat. Fakultät auch mit der Frage nach der eventuellen Institutionalisierung einer fakultätseigenen Biochemie nun dringlich konfrontiert. Nach zweijährigen Beratungen und nach schwierigen Verhandlungen mit den zuständigen Behördenvertretern beschloss der Regierungsrat auf Antrag der Fakultät die Schaffung eines neuen Ordinariates für Biochemie. Wenig später, nach der Wahl von *Peter Zahler* auf dieses Ordinariat, wurde auch die Schaffung eines biochemischen Institutes der phil. nat. Fakultät auf den 1. April 1975 dekretiert.



Abb. 4: Blick auf das neue Chemiegebäude, vom Helm der Paulus-Kirche aus.

So kommt es, dass heute im Südblock des Neubaus zwei Institute untergebracht sind, eines für Organische Chemie und eines für Biochemie. Räumlich gesehen hat das biochemische Institut das Erbe von Professor Grob und von der Proteinforschungsgruppe des Autors übernommen. Professor P. Zahler wird in seinem nachfolgenden Referat noch zeigen, wie das Nebeneinander und Miteinander seines Institutes mit dem viel älteren Nachbarinstitut für medizinische Chemie (Direktor: Professor *H. Aebi*) aufs Erfreulichste gelöst ist. Die unmittelbare Nachbarschaft der beiden Institute zueinander und auch noch zum Theodor-Kocher-Institut, einer interfakultären biochemischen Forschungsanstalt (Freiestrasse 1; Direktor: Professor *E. F. Lüscher*), haben zwanglos zu einem «föderalistischen» Zusammenschluss der drei Institute unter der Flagge «Interfakultäre Biochemie» geführt.

Heute steht also das neue Institut bis auf Umgebungsarbeiten fertig da und ist – bis auf die Bibliothek im fünften Stock (Attikageschoss) des Südblocks – vollständig bezogen. Die offizielle Übergabe durch die Berner Regierung und damit die eigentliche Einweihung dürfte im nächsten Jahr (1978) vor sich gehen (Abb. 4).

Eine eingehende Beschreibung des neuen Chemiegebäudes und seiner Einrichtung ist hier nicht möglich. Den Teilnehmern dieser Tagung wird die Besichtigung am Nachmittag einen Eindruck geben.

Wie der zur Verfügung stehende Raum (in m<sup>2</sup> Nutzfläche) auf die drei Institute und auf gemeinsame Utilitäten aufgeteilt ist, zeigt die folgende Tabelle:

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie	4 590 m <sup>2</sup>	NB
Institut für organische Chemie	2 260 m <sup>2</sup>	SB
Institut für Biochemie	1 330 m <sup>2</sup>	SB
Hörsäle	940 m <sup>2</sup>	NB/SB
Bibliothek	370 m <sup>2</sup>	SB
Aufenthaltsraum	100 m <sup>2</sup>	SB
Mediziner-Praktikum	370 m <sup>2</sup>	NB
Werkstätten	480 m <sup>2</sup>	SB
Total ca.	10 440 m <sup>2</sup>	NB und SB

NB = Nordblock

SB = Südblock

Kenner der bernischen Verhältnisse werden sich fragen, wo das ebenfalls zur phil. nat. Fakultät gehörende Institut für Lebensmittelchemie verblieben ist. Dieses kleinste der Chemischen Institute, das unter der Leitung des Berner Kantonschemikers, Professor *Erich Baumgartner*, steht, war bislang im alten Tierspital (Engelhaldestrasse 6) sehr unbefriedigend untergebracht.

In den Raumplan von 1960/61 wurde das Institut, das sich damals sozusagen noch im Embryonalzustand befand, nicht aufgenommen. So gelang es denn auch nicht, das kleine Institut nachträglich noch im Chemie-neubau unterzubringen. Dafür erhielt das Institut für

Lebensmittelchemie – vorläufig wenigstens – Gastrecht im interfakultären Theodor-Kocher-Institut und kann dort die Infrastruktur dieses Institutes wie auch die des benachbarten Instituts für Biochemie mitbenützen.

Die letzten, aber wohl wichtigsten Fragen sind, ob richtig geplant und gebaut wurde, d. h. ob der Neubau heute, 17 Jahre nach Aufstellung des Raumplanes, den derzeitigen Bedürfnissen entspricht, und wie lange, in die Zukunft gesehen, er seine Aufgabe wird erfüllen können. Diese Fragen zu beantworten steht mir als Emeritus und ehemaliger Mitplaner nicht zu; sie müssen jetzt und auch später von den aktiven Dozenten und Assistenten, aber auch von den Studenten beantwortet werden.

Den Kollegen und ihren Mitarbeitern, welche die Arbeit in diesem imposanten Neubau aufgenommen und damit einen neuen Abschnitt in der Geschichte der Berner Hochschulchemie eingeleitet haben, möchte ich am Schluss einen Satz\* aus der Rede in Erinnerung rufen, die 1836 der damalige Professor für Chemie, *C. E. Brunner*, am Jahrestag der Berner Hochschule als Rektor hielt, einen Satz, der gerade heute wieder merkwürdig aktuell klingt:

«Lasst uns mit Bescheidenheit die Quellen des menschlichen Wissens benutzen und das Gebäude der Wissenschaft auf seinem eigenen Boden begründen, so wird es fest stehen in äusseren Stürmen und dazu beitragen, die Gesellschaft vor dem Untergange zu bewahren, selbst wenn sie in ihrem Wahnsinn das Schwerdt gegen den eigenen Busen zückt.»

Für die ältere Geschichte der chemischen Institute hat sich der Autor, ohne eigenes Quellenstudium, auf Angaben des bedeutenden Berner Historikers *Richard Feller* [5] gestützt. Auch die noch weiter zurückgreifenden Artikel von *B. Strahlmann* [1] [2], dessen historische Recherchen hier dankbar anerkannt seien, waren hilfreich.

#### Bibliographie

- 1 *B. Strahlmann*: Chem. Rundschau 22, Nr. 17 vom 23. April 1969, p. 287.
- 2 *B. Strahlmann*: CHIMIA 21 (1967) 566–572.
- 3 *W. Feitknecht*: Die Entwicklung der Chemie und der Chemischen Forschung an der Universität Bern. In «50 Jahre Berner Chemisches Institut»: Schweiz. Archiv angew. Wissensch. u. Technik 10 (1944) 57–63.
- 4 «100 Jahre Medizinisch-chemisches Institut», Verlag Paul Haupt, Bern 1976.
- 5 *R. Feller*: Die Universität Bern 1834–1934, Verlag Paul Haupt, Bern 1935.

\* Wie zitiert von *B. Strahlmann* [2].

## Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern



Ernst Schumacher \*

Die Berner Chemie ist in der Schweizer Hochschul-landschaft immer etwas Besonderes gewesen: In den dreissiger Jahren hat Prof. W. Feitknecht durch seine Untersuchung der basischen Salze vieler Elemente wichtige Bau- und Strukturprinzipien der Oxidhydroxide erkannt. Damit erschloss er ein reichhaltiges Gebiet der Festkörperchemie, das bis heute fruchtbar geblieben ist, eminente praktische Bedeutung erlangte und dem Institut einen internationalen Ruf einbrachte. Die Untersuchung der Reaktivität feinteiliger Stoffe, von topotaktischen Prozessen und Festkörperumwandlungen verlangte viele Beobachtungsmethoden der Physik und der physikalischen Chemie. Es war deshalb natürlich, dass hier die anorganische mit der physikalischen Chemie schon früh vollständig verschmolzen ist, so sehr, dass auch heute noch kein Bedürfnis nach einer Trennung dieser beiden Disziplinen in verschiedene Institute besteht. Im Gegenteil: Ein kleines Stück Rückintegration in die verlorengegangene universitas wird hier mit Erfolg praktiziert.

Fast alle heute bearbeiteten Forschungsprobleme lassen sich aus Ansätzen der früheren Ära ableiten:

PD Dr. *R. Giovanoli* pflegt als direktester wissenschaftlicher Nachfahre Feitknechts die Festkörperchemie der Mangan- und Eisenminerale, der Erzlagerstättenbildung und der Metallkorrosion. Er hat ein ausgezeichnet eingerichtetes Laboratorium zur Verfügung, in dem u. a. ein Hochleistungs-Elektronenmikroskop eingesetzt wird, das auch als Mikrosonde analytische Befunde an Submikron-Strukturen der beobachteten Proben zu liefern vermag. Umwandlungsreaktionen an Oxiden, Oxidhydroxiden und Hydroxiden werden zudem mit thermochemischen, röntgenographischen und anderen Beugungsmethoden verfolgt. Es ist der Gruppe gelungen, die Entstehung der merkwürdigen Manganknollen auf dem pazifischen Meeresboden nachzuvollziehen und zu deuten.

\* Prof. Dr. Ernst Schumacher, Direktor des Instituts für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Zur Untersuchung von Festkörperreaktionen sind radioaktive Tracermethoden schon von den Pionieren der Isotopentechnik herangezogen worden. In den fünfziger Jahren baute Prof. H. Buser zu diesem Zweck eines der ersten radiochemischen Laboratorien der Schweiz auf, das heute von Prof. Dr. *H. R. von Gunten* geleitet wird. Es ist vorbildlich ausgestattet in Hinblick auf den Strahlenschutz und für die Ausbildung der Studenten in radioaktiver Messmethodik und in der Handhabung und Anwendung von Isotopen. Eines der viel beachteten Forschungsgebiete der Gruppe ist die spurenanalytische Aufklärung der Genese des Mondstaubs (Regolith), ein anderes die Suche nach superschweren Elementen und ein drittes die Untersuchung der durch Müonenstrahlen ausgelösten Uranspaltung. Radioaktive Tracer bietet die Natur in den Zerfallsfamilien von Uran und Thorium an, mit denen wichtige Informationen über Vorgänge an der Oberfläche dieses Planeten, etwa über die Sedimentationsrate in Seen über Jahrzehnte, erhalten werden können. Dieses von Prof. von Gunten gemeinsam mit Prof. *P. Schindler* verfolgte Projekt leitet zur Interaktion Festkörper-Wasser über, die z. B. zu hydrothermalen Synthesen von Mineralien im Laboratorium verwendet wird, aber auch für die Beschreibung der Zustände und für die Voraussage der Veränderungen unserer Umwelt massgebend ist. Prof. *P. Schindler* hat sich früh für die Bildung und Auflösung fester Phasen in Abhängigkeit von den Lösungsgeossen interessiert. Dies führte ihn zur Komplexchemie, der Aufklärung von Komplexbildungsmechanismen und zur Verfolgung von Grenzflächenreaktionen als Komplexbildungsvorgänge mit fixierten Liganden. Im Laboratorium erhobene Befunde über Stabilitätssequenzen an Schwermetallhydroxo-Oberflächenkomplexen gaben plötzlich den Schlüssel zum Verständnis der Verweilzeit von Schwermetall-Pollutionen im Ozean. Der Schritt zur Umweltchemie war damit vollzogen und erfolgte von gut fundierten Labormethoden her. Diese bestehen aus dem ganzen Arsenal heute notwendiger oberflächenphysikalisch-chemischen Beobachtungsmethoden sowie aus selbstentwickelten vom Computer gesteuerten Titratoren, welche die langsame Einstellung fest-flüssiger Gleichgewichtszustände geduldig abwarten. Prof. Dr. *A. Ludi* hat sich als Brückenbauer einen Namen gemacht: Die Auffassung des Festkörperaufbaus aus Inselkomplexen zu polynuklearen ein-, zwei- und dreidimensional verbrückten Verbänden hat er am bidentaten Cyano-Liganden bei der Aufklärung des Berliner-Blaus und verwandter Substanzen erprobt. Sie führte zur gezielten Synthese von polynuklearen Eisen- und Rutheniumkomplexen, die über mehr oder weniger stark interaktive Brückenliganden verknüpft sind. Je nach deren Natur bleiben

Zentralatome verschiedener Oxydationszahlen nebeneinander bestehen (mixed valence compounds), oder werden die Wertigkeiten ausgeglichen. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse entstehen Verbindungen mit besonders interessanten elektrischen und magnetischen Eigenschaften, die meist auch spektroskopisch und elektrochemisch auffallen. Neben optischen, magnetischen und spektroelektrochemischen Methoden werden vollständige Kristallstrukturaufklärungen mit Röntgen- und Neutronenbeugung ausgeführt oder mit Hilfe des Mössbauer-Effekts in Zusammenarbeit mit externen Arbeitsgruppen weitere Informationen erhalten. Festkörper aus polynuklearen Einheiten synthetisiert und untersucht auch PD Dr. *H. U. Güdel*. Ihn interessieren die Feinheiten in der elektronischen und magnetischen Wechselwirkung über Liganden gekoppelter Übergangsmetallionen, wie sie bei der Tieftemperatur-Spektroskopie in Absorption und Lumineszenz zum Vorschein kommen. Bei der Temperatur des flüssigen Heliums (4K) werden magnetische Aufspaltungen scharf und auflösbar, wodurch die Mechanismen der verschiedenen Wechselwirkungen deutbar werden. Die Befunde werden in Zusammenarbeit mit dem EIR, Würenlingen, durch inelastische Neutronenstreuung ergänzt. Die Tieftemperaturtechnologie der Gruppe ist ein wichtiger Beitrag zur Forschungsinfrastruktur des Instituts.

Die Untersuchung der Metallkorrosion führte schon vor vielen Jahren zur Elektrochemie. Die von Prof. K. Huber aufgebaute elektrochemische Arbeitsgruppe wird heute von Prof. Dr. *E. Schmidt* mit einem ausgezeichneten, zum grössten Teil selbst entwickelten Instrumentarium weitergeführt. Besonderes Interesse finden die Primärvorgänge bei der Metallabscheidung, wozu Messungen an submonoatomaren Schichten auszuführen sind. Diese wurden hier methodisch neuartig erschlossen. Ferner wird die chemische Synthese mit elektrischer Energie als umweltverträgliche Form chemischer Technologien verfolgt. Die Passivierung und Korrosion von Metallen sowie die nano- bis picomol-Spurenanalytik sind weitere erfolgreiche Forschungsgebiete.

Die jüngste Forschungsgruppe des Hauses ist jene von Prof. Dr. *E. Schumacher*. Auch ihn interessieren Metalle in fein zerteilter Form: Es ist die noch fast völlig unerschlossene molekulare Chemie der Metalle, etwa von Teilchen wie  $\text{Na}_{13}$ ,  $\text{K}_{10}$ ,  $\text{Hg}_8$ ,  $\text{Na}_4\text{K}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{Cr}_4$ . Hierzu ist fast alles neu zu entwickeln, die Synthese-, Analyse- und Charakterisierungsmethoden. Diese Teilchen sind hochreaktiv und zeigen keineswegs aus dem Verhalten der makroskopischen Metalle herleitbare Eigenschaften. Es sind intensive Chromophore, photochemisch aktivierbare Teilchen, häufig paramagnetisch, katalytisch wirksam und durch eine höhere Ionisierungsarbeit als die makroskopischen Formen ausgezeichnet. Spezielle Synthesemethoden in Überschallmolekularstrahlen lassen ganze Clusterfamilien entstehen, die mit einer neu entwickelten Zweiphotonen

(Laser)-Ionisationsmethode mit dem Massenspektrometer optisch partikelspezifisch spektroskopiert werden können. Eine andere Arbeitsrichtung der Gruppe pflegt die Photochemie anorganischer Komplexe. Zur Verfolgung extrem kurzlebiger angeregter Zustände sind neuartige Methoden mit Laser entwickelt worden. Als Anwendungsziel dient die effiziente Umwandlung der Sonnenstrahlung in speicherfähige chemische Energie, wobei mit der Wasserphotolyse an Metallcluster und mit photogalvanischen Zellen erste Erfolge erzielt werden konnten.

Das Institut hat eine kollegiale Leitung mit wechselndem amtierendem Direktor. Sie organisiert die Lehrveranstaltungen und die Verwaltung des Instituts.

Da das Chemiestudium im Institut für anorganische Chemie seinen Anfang nimmt, sei an dieser Stelle noch der Rahmen des zur Zeit gültigen Studienplans vorgelegt.

#### Aufbau des Chemiestudiums an der Universität Bern

##### Grundstudium

WS 1	SS 2	WS 3	SS 4	WS 5
		1. Vordiplom		2. Vordiplom
Allgemeine Chemie mit Praktikum		Anorganische Chemie I, II, III		
Einführung in die Nassanalytik		Organische Chemie I, II, III		
Unfallverhütung		Physikalische Chemie I, II, III jeweils mit Praktika		
				Einführung in die Biochemie
Mathematik		Kristallographie-		
Physik I, II		Mineralogie		
		Physik III		

##### Diplomstudium

SS 6	WS 7	SS 8	WS 9
Vorgerücktenpraktika in der gewählten Disziplin		Diplomarbeit	
		Diplom	
Anorganische, Physikalische Chemie		→	
Organische Chemie		→	
Biochemie		→	
Fortsetzung der allgemeinen Ausbildung; Einarbeitung oder Vertiefung in speziellen chemischen Richtungen anhand von Praktika, Spezialvorlesungen und Seminarien			
Physik-Praktikum für Vorgerückte			

##### Dissertation und Doktorat

Die Ausführung der Dissertation, die für die Erwerbung des Dokortitels erforderlich ist, benötigt nor-

malerweise mindestens zwei Jahre. Sie kann in anorganischer, analytischer oder physikalischer Chemie, in organischer Chemie, in Biochemie oder in Lebens-

mittelchemie ausgeführt werden, und zwar grundsätzlich unabhängig davon, in welcher der drei Studienrichtungen das Diplom erworben wurde.

## Institut für Organische Chemie der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern



Rolf Scheffold \*

Die vergangenen zehn Jahre waren für unser Institut besonders ereignisreich und brachten einen tiefgreifenden Wandel seiner inneren Struktur und äusseren Gestalt.

Mit den Emeritierungen der Direktoren Prof. *Rudolf Signer* und später von Prof. *Hans Nitschmann* wurde eine erfolgreiche Periode wissenschaftlichen Wirkens mit Schwerpunkt auf der makromolekularen Chemie und der Proteinchemie abgeschlossen. Ein wesentlicher Teil dieser Forschungsrichtung wird heute am neu geschaffenen Institut für Biochemie weiter gepflegt. Auch die vom 1972 verstorbenen Professor *Eugen Grob* begonnene Forschung auf dem Gebiete der pflanzlichen Biochemie findet ihre Fortsetzung im genannten Institut.

Am Institut für Organische Chemie verlagerte sich das Schwergewicht der Forschung mit den Berufungen von Prof. *Rolf Scheffold* und später Prof. *Reinhart Keese* in den Bereich der organischen Synthese, die vorher nur einen vollamtlichen Vertreter in der Person von Prof. *Markus Neuenschwander* gehabt hatte. Gleichzeitig mit diesem Wechsel schuf sich das Institut eine neue Führungsstruktur mit kollegialer Institutsleitung und einer in 4jährigem Turnus wechselnden Direktion. Geblieben ist der von der Fakultät dem Institut übertragene Auftrag, Studenten zu fähigen und verantwortungsbewussten Chemikern heranzubilden und die Ausbildung Studierender anderer Fachrichtungen in organischer Chemie zu übernehmen.

Als unabdingbare Voraussetzung, diese Aufgabe zu erfüllen, erachten wir die Einheit von Forschung und Lehre; nur der in Forschung tätige und durch eigenes Erleben von Erfolg und Misserfolg geprägte Lehrer ist in der Lage, den Stoff seines Sachgebiets aus erster

Hand zu vermitteln. Der Bereich der organischen Chemie ist heute in Breite und Tiefe jedoch so immens und damit die Lehrverpflichtungen so umfangreich geworden, dass eine Arbeitsteilung unumgänglich ist. Am Institut selbst werden besonders wichtige Teilgebiete, wie z. B. Synthese, Stofftrennung, Analytik, Reaktions- und Bindungslehre, Naturstoffchemie durch vollamtliche Dozenten gepflegt und vermittelt. Für bedeutende Spezialgebiete, wie Farbstoffchemie, Arzneimittelchemie und chemische Technologie, konnten schon früher Fachleute aus der Industrie als nebenamtliche Dozenten gewonnen werden. Das dominierende und den Zusammenhang vermittelnde Schwergewicht liegt im weitgefassten Bereich der Synthese. Alle am Institut tätigen Dozenten und Leiter von Forschungsgruppen sind im Abschnitt «Forschung am Institut für Organische Chemie» vorgestellt.

Der äussere Wandel ist gekennzeichnet durch den Bezug des Neubaus an der Freiestrasse im Sommer 1977. Dazwischen lagen 7 Jahre, in denen das Institut während der ersten Bauphase in einem Provisorium an der Erlachstrasse untergebracht war. Heute sind alle drei chemischen Institute in einem schönen und zweckmässig ausgerüsteten Neubau vereint, was einen intensiven Gedankenaustausch erleichtert und die Realisierung gemeinsamer Pläne ermöglicht.

### Forschung am Institut für Organische Chemie (1978)

#### *Prof. Dr. Hans Arm*

Theoretische und experimentelle Studien sowie technische Entwicklung der Stofftrennung, insbesondere aller Arten der Chromatographie. Thermodynamische Untersuchungen an Mischungen und Grenzflächen mit modernen Methoden der Dampfdruck-, kalorimetrischen und dilatometrischen Messung. Die Arbeiten auf apparativem Gebiet umfassen die Entwicklung neuer Trenn- und Detektorsysteme sowie die Verarbeitung von Messdaten mit Hilfe von Mikroprozessoren. Ziel: Wissenschaftliche, methodische und apparative Entwicklung analytischer und technologischer Verfahren.

#### *Prof. Dr. Reinhart Keese*

Synthese von gespannten Verbindungen im Hinblick auf das Studium ihrer Bindungsverhältnisse und Reaktivität. Metallkomplexe solcher Verbindungen stehen im Mittelpunkt des Interesses. Entwicklung reaktiver Verbindungen basierend auf einfachen quantenchemischen Konzepten und mechanistische Studien zum che-

\* Prof. Dr. Rolf Scheffold, Direktor des Instituts für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

mischen Verhalten. Ziel: Beitrag zum Verständnis der Grundmuster chemischer Reaktionen.

*Prof. Dr. Markus Neuenschwander*

Synthese und spektroskopische Untersuchungen cyclisch-konjugierter Verbindungen vom Typus der Fulvene. Damit verbunden laufen Studien zum Aufbau neuartiger Polymeren mit interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften. Ein zweites Schwergewicht liegt in der Synthese und den mechanistischen Studien der Reaktionen von sogenannten push-pull-Acetylenen. Daraus leiten sich u.a. neue Reagentien für die organische Synthese, insbesondere auch zum Aufbau der Peptidbindung ab. In neuester Zeit werden physiologisch interessante pflanzliche Naturstoffe mittels 360 MHz-NMR-Spektroskopie untersucht. Ziel: Synthese von Verbindungen mit aussergewöhnlichen Bindungsverhältnissen und hoher Reaktivität. Herstellung von «Reaktivpolymeren» mit interessanten chemischen Eigenschaften. Strukturaufklärung von Naturstoffen.

*Dr. Hanspeter Pfander*

Isolierung von neuen Carotinoiden aus Pflanzen und Meeresorganismen. Synthese und Studien von Carotinoidepoxiden speziell auch im Hinblick auf die Biogenese. Stereospezifischer Aufbau von Glycosylestern aus ungeschütztem Zucker und geeignet aktivierten Carbonsäuren, insbesondere aus der Stoffklasse der Carotinoide. Ziel: Beitrag zur Isolierung, Strukturaufklärung, Biogenese, Synthese und Umwandlung natürlicher Farbstoffe.

*Prof. Dr. Hermann Schaltegger*

Theoretische Studien über die Symmetrie der Prozesse in Chemie, Biologie und Soziologie. Neben der von Thomson-Clausius definierten Entropie thermischen Ursprungs wird neu ein zweiter, entgegengesetzter Entropiebegriff postuliert, der sich aus dem Arbeitstherm des 1. Hauptsatzes ableitet. Der damit gewonnene Denksatz einer hochsymmetrischen Thermodynamik, in welcher die Irreversibilität von Prozessen entfällt, liefert u.a. eine plausible Erklärung für die sogenannte Selbstorganisation der Materie. Ziel: Ausarbeitung eines nichtkonventionellen Modells zum Verständnis organisierter Strukturen.

*Prof. Dr. Rolf Scheffold*

Gezielter Aufbau optisch aktiver Übergangsmetallkomplexe, deren Struktur natürlich vorkommenden Porphyrinen nachgebildet ist. Diese Metallkomplexe werden als Reagentien bzw. Katalysatoren für enantioselective Transformationen organischer Verbindungen eingesetzt, wobei elektrochemischen Prozessen eine bedeutende Rolle zukommt. Daneben laufen Arbeiten zur Totalsynthese niedermolekularer Naturstoffe aus dem Bereich der Mono- und Sesquiterpene. Der Ausarbeitung neuer Syntheseverfahren wird dabei hohe

Priorität eingeräumt. Ziel: Entwicklung enantioselectiver Reagentien und Katalysatoren. Einblick in das molekulare Geschehen biochemischer Transformationen an Metalloenzymen. Totalsynthese natürlicher, insbesondere cytotostatischer Wirkstoffe.

*PD Dr. Urs Peter Schlunegger*

Apparative und elektronische Entwicklung der Massenspektrometrie zum Studium der Fragmentgenese. Sequenzanalyse von Oligopeptiden und Peptidgemischen mit kleinsten Substanzmengen. Isolierung und massenspektrometrische Strukturaufklärung niedermolekularer Naturstoffe. Ziel: Kenntnis der massenspektrometrischen Fragmentgenese zur Strukturermittlung kleinster Mengen reiner Stoffe und Stoffgemische.

#### **Forschungsrichtungen externer Dozenten mit Doktoranden des Instituts für organische Chemie**

*PD Dr. Stefan Gál* (Haco AG, Gümligen)

Untersuchung der Diffusionsvorgänge beim Entzug von Koffein aus Kaffeebohnen mit modernen analytischen Methoden sowie Studium der chemischen Vorgänge bei der technologischen Veredlung von Kaffeebohnen durch Dampfbehandlung. Ziel: Veredlung von Nahrungs- und Genussmitteln, insbesondere von Kaffee.

*Prof. Dr. Walter Jenny* (Ciba-Geigy AG, Zentrale Forschungslaboratorien, Basel)

Arbeiten auf dem Gebiet der makrocyclischen Systeme, insbesondere in der Cyclophanreihe. Dabei werden neue Syntheseprinzipien und die spektroskopischen und chemischen (reaktiven) Eigenschaften stark gespannter neuartiger Ringsysteme untersucht. Ziel: Erweiterung der Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität neuer Systeme im Hinblick auf die angewandte industrielle Forschung.

*Prof. Dr. Adrian Marxer* (Ciba-Geigy AG, Pharma-Forschung, Basel)

Untersuchungen über die Synthese und Eigenschaften unbekannter oder wenig bearbeiteter Heterocyclen, wie zum Beispiel der Imidazoline. Dabei werden speziell auch metallorganische Reaktionen an heterocyclischen Systemen studiert. Ziel: Arbeiten im Hinblick auf die Entwicklung wirkungsspezifischer Arzneimittel.

#### **Der Chemiker-Fachverein der Universität Bern**

Im Institut für Organische Chemie hat auch der studentische Chemiker-Fachverein sein Hauptquartier in Form eines geräumigen und gut eingerichteten Büros. Zwischen diesem nach dem Ersten Weltkrieg gegründeten Verein und den Institutsdirektoren und Chemie-Dozenten hat über die Jahrzehnte stets ein gutes, dem Dialog offenes Verhältnis bestanden. So wird denn auch heute von den Dozenten die Mitarbeit des Fach-

vereins in Institutsangelegenheiten und Unterrichtsfragen gesucht und geschätzt.

Der derzeitige Präsident, *Hanspeter Härrli*, stellt den Fachverein selbst wie folgt vor:

«Der Chemikerfachverein der Universität Bern ist die Vereinigung aller Studierenden mit Hauptfach Chemie. Es sei vorab bemerkt, dass gerade eine politisch neutrale Organisation wie die unsere mit vernünftigen und sachlichen Forderungen vieles dazu beitragen kann, Spannungen und Verhärtungen zu vermeiden und mitzuhelfen, ein gutes Verhältnis zwischen Dozenten und Studenten zu schaffen. So dürfen wir sicher feststellen, dass unsere Anliegen angehört und unsere Meinungen in vielen Angelegenheiten respektiert werden.

Wir haben Einsitz in allen wichtigen Institutionen, wie Institutskonferenz, Hauskommission etc., in denen un-

sere Vertreter neben dem Mitspracherecht zum Teil das Mitbestimmungsrecht besitzen.

Von uns veranstaltete Exkursionen vermitteln den Studenten Einblicke in verschiedenste Betriebe und in das Berufsleben. Die neue Lehrbuchsammlung ist ein weiterer Beitrag zur wissenschaftlichen Ausbildung.

In unserem Informationsblatt «Katalyt» stellen sich zur Zeit die einzelnen Arbeitsgruppen der Chemischen Institute vor, was sicher, wie der Einführungsabend für Studienanfänger, als Beitrag zur Studienberatung gewertet werden darf. Wir möchten durch Gespräche mit Imbiss, durch die Weihnachtsfeier mit humoristischen Einlagen und mit Festen die Beziehungen zu den Dozenten und unter den Studenten fördern. Unsere finanziellen Beiträge erhalten wir durch den Verkauf von selbstverlegten Skripten und (etwas mühevoll) von der Kasse für studentische Zwecke.»

## Institut für Biochemie der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern



Peter Zahler\*

Seit ca. 20 Jahren hat sich die Biochemie zu einem selbständigen, attraktiven Fachgebiet innerhalb der Naturwissenschaften entwickelt. Äusserer Ausdruck dieser Entwicklung sind die an fast allen Universitäten neu installierten Studiengänge und Studienabschlüsse in Biochemie.

Wie kaum ein anderes Fachgebiet liegt die Biochemie im Grenzbereich einer ganzen Reihe anderer Wissenschaften, wie der Physik, der Chemie, der Biologie und der Medizin. Diese Vielfalt der Berührungspunkte ergibt sich fast zwangsläufig aus der Anwendung exakter, chemischer und physikochemischer Methoden auf Strukturen und Funktionen lebender Zellen und Zellverbände und bringt es mit sich, dass der Zugang zur Biochemie keineswegs nur dem Chemiker, sondern ebenso sehr dem Biologen und dem experimentell interessierten Mediziner offensteht.

In Bern wurde 1972 ein neuer Studienplan für das Fach Chemie eingeführt, welcher nach dem 2. Vordiplom

(5. Semester) eine teilweise Spezialisierung in anorganischer und physikalischer oder organischer Chemie und ebenfalls in Biochemie zulässt.

Mit diesem Studiengang hat die Universität Bern den Entschluss zum Ausdruck gebracht, das neue Fachgebiet der Biochemie von der Chemie her anzugehen; dies in der Überzeugung, dass sich moderne biochemische Forschung in Zukunft mehr und mehr auf die exakten Methoden der Physikochemie und der organischen Chemie abstützen hat\*.

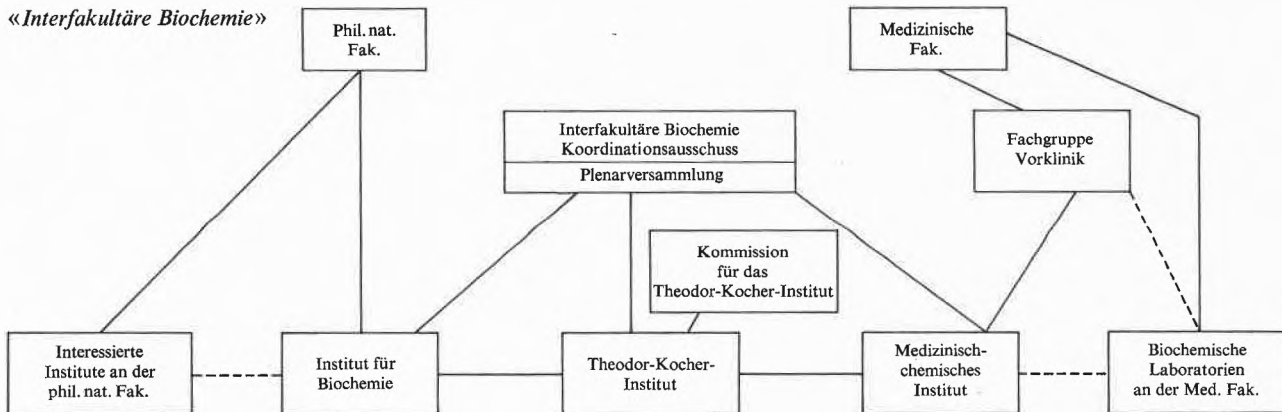
1975 wurde dem neuen Studienplan entsprechend die Biochemie der naturwissenschaftlichen Fakultät institutionalisiert, und deshalb teilen sich heute 3 Institute in enger Zusammenarbeit und im gleichen Gebäude in die Ausbildung der 3 Typen von Chemikern.

Angesichts der engen Beziehung der Biochemie zur medizinischen Fakultät (Medizinisch-Chemisches Institut) haben sich vor zwei Jahren die drei Institute, an denen biochemisch gearbeitet wird, von sich aus zu einer sog. «Interfakultären Biochemie» (IFB) zusammengeschlossen, um – bei voller Wahrung ihrer Autonomie – sowohl in der Lehre wie in der Forschung eng zusammenzuarbeiten. Neben dem Medizinisch-Chemischen Institut (Medizinische Fakultät) und dem Institut für Biochemie (Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät) ist auch das örtlich und fachlich benachbarte Theodor-Kocher-Institut (interfakultäres Forschungs-Institut) in diesen Verband eingeschlossen. Ziel der Institution ist es, laut Geschäftsreglement «mit den vom Kanton zur Verfügung gestellten Mitteln eine

\* Prof. Dr. Peter Zahler, Direktor des Instituts für Biochemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern

\* Siehe auch *H. Nitschmann*: «Die Chemischen Institute der Universität Bern – Gestern und Heute» in diesem Heft. CHIMIA 32 (1978) 20.

## «Interfakultäre Biochemie»



möglichst gute Ausbildung und den grösstmöglichen wissenschaftlichen Ertrag zu erreichen. Dies bedeutet insbesondere die Koordination der Durchführung von Vorlesungen und Praktika im Rahmen der Studienpläne der beteiligten Fakultäten, die Betreuung von Lizentianden und Doktoranden und die Ausarbeitung und Realisierung von Plänen für die spezielle Weiterbildung nach dem Doktorat».

Die nunmehr zweijährige Erfahrung mit dieser interfakultären Institution erlaubt ein durchaus positives Urteil. Wir sind der Überzeugung, dass wir in Bern für das Fach Biochemie und für die an diesem Gebiet interessierten Studierenden eine optimale Lösung gefunden haben. Wir glauben, dass die hier ausgebildeten Biochemiker den an sie gestellten Anforderungen in jeder Hinsicht genügen werden.

#### Forschungsrichtungen am Institut für Biochemie

Die folgenden Dozenten führen die Lehrveranstaltungen durch und leiten je eine Forschungsgruppe:

*Prof. Dr. P. Zahler* (Direktor)

Arbeiten über die Struktur und Funktion der Erythrocytenmembran. Isolierung und Charakterisierung einzelner Membranproteine und Erforschung ihrer strukturellen Voraussetzungen für die Ausbildung hydrophober Wechselwirkungen mit den Acyl-Resten der Membranlipide.

*Prof. Dr. E. E. Rickli*

Strukturermittlung von Proteinen auf der Stufe der Primärstruktur und Untersuchungen über Struktur-

Wirkungsbeziehungen am Beispiel des proteolytischen Mechanismus des fibrinolytischen Systems.

*PD Dr. A. Boschetti*

Bearbeiten der Biogenese der Chloroplasten, im speziellen der photosynthetisierenden Membranen der Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii*. Insbesondere interessieren die im Chloroplasten selber synthetisierten Membranproteine. Einerseits werden sie identifiziert und charakterisiert, andererseits wird auch der proteinsynthetisierende Apparat, nämlich die Chloroplastenribosomen, untersucht, an welchen diese Proteine entstehen.

*PD Dr. W. Eichenberger*

Diese Arbeitsgruppe befasst sich mit der Untersuchung von Membranlipiden. Am Beispiel der Photosynthesemembranen aus der Grünalge *Chlamydomonas* werden die Art und die Verteilung der Lipide in den Membranuntereinheiten und der Einfluss einzelner Lipide auf die photosynthetische Funktion untersucht. Ausserdem wird der Stoffwechsel der Steringlycoside, deren Funktion in der höheren Pflanze noch weitgehend unerforscht ist, bearbeitet.

#### Instrumentale Spezialitäten am Institut für Biochemie

- *CD-Dichrograph II* zur Messung des Zirkulär-Dichroismus (Firma Jouan)
- *Aminosäureanalysator Liquimat III* (Firma Kontron)
- *Sequenzier Modell 890 C* (Firma Beckman)
- *Liquid-Chromatograph Modell 1084 A* (Firma Hewlett-Packard)

# Vortragsreferate

## Universität Lausanne – Chemistry Department

21. September 1977

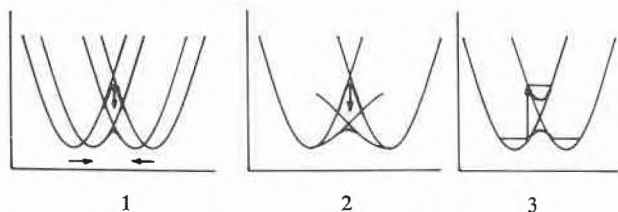
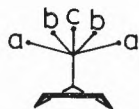
Prof. William J. le Noble (State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, N. Y. 11794/USA)

### Rapid Degenerate Equilibration

Kekulé was the first chemist to advance the notion of a rapid degenerate equilibration [1]. Although benzene is now known to be a resonance hybrid of two classical cyclohexatrienes rather than a rapidly equilibrating pair, in recent years the controversy over whether the norbornyl cation is classical or non-classical (an equilibrating pair or a single intermediate species) [2] has revived interest in structures capable of degenerate rearrangement. Among the numerous carbocations that have been shown by means of nmr to have averaged or rapidly averaging structures, Coates' ion apparently represents a true example of a non-classical ion [3].



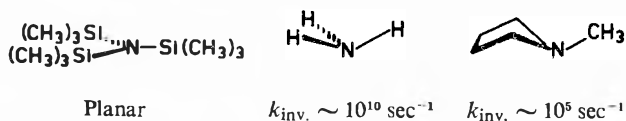
As part of the controversy, one question much debated concerns the conclusion one should draw if the 2-norbornyl ion is an equilibrating species, but with the two structures (b), deformed from the classical extremes (a) in the direction of the symmetrical form (c).



This question is not frivolous, as may be noted from the figures: we let 2 identical structures approach one another, and clearly the barrier between them becomes narrower and lower (1). If, conversely, we compare a number of closely related pairs of equilibrating structures, does lowering the barrier (e.g., by means of substituents) (2) imply increased similarity of the limiting structures to one another, and to the transition state?

There are numerous other species for which the same questions arise. Thus, we may consider such reactions as:

### Inversion of nitrogen [4]:



### Proton transfer [5]:

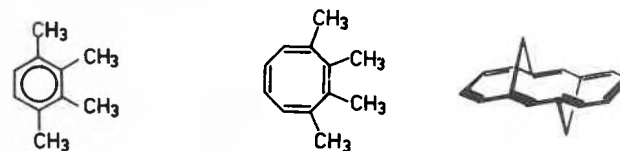


### Cope rearrangement [6]:

 $^1\text{H nmr: } T_c < -120^\circ$ 

Predicted homoaromatic species

### Bond-shift rearrangement [7]:

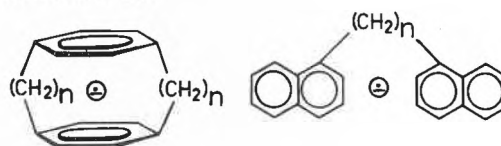


Resonance hybrid

Stable bond shift isomer

 $^1\text{H nmr: } T_c = -140^\circ$ 

### Electron transfer [8]:

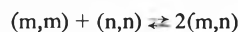


Possibly symmetrical if bridges are short.

Particularly intriguing among those and other examples are those with a barrier of the order of  $kT$ , especially if there is an opportunity to make small changes in substituents and thereby to produce small variations in the barrier. Inspection of the equation for absolute rates shows that rate constants near  $10^{13} \text{ sec}^{-1}$  and barriers between 0 and  $1/2 \text{ kcal/mol}$  would be in that category, with the ground state of the species still trapped in the one well or the other but with even vibrational excited states already above it.

Means to study whether a given candidate molecule belongs in this category include nmr, esr, Mossbauer, ir and esca; from considerations of the uncertainty principle it follows that average structures will be indicated by these techniques if the life times are in the range of  $10^{-3}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-9}$ ,  $10^{-12}$ , and  $10^{-16} \text{ sec}^{-1}$ , respectively, the exact values depending on the chemical shifts of the two signals being averaged. Hence of special interest are those examples in which averaging is indicated in the ir spectrum, but not by esca measurements.

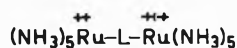
Perhaps the most promising and interesting species in this regard are those mixed valence compounds (binuclear inorganic molecules with the two metal atoms in different oxidation states) in which the two centers are connected by a bridging ligand. There is a possibility of degenerate electron transfer between them, the rate of which will be slow if the two centers have a different geometry and/or spin state (class I; uncoupled centers, oxidation states deeply trapped), but rapid if these restrictions do not apply (class II; weakly coupled centers); alternatively, if there's no barrier at all, there is effectively a single hybrid species (class III; strong coupling) [9]. Beside the spectroscopic criteria several chemical means can be applied; among them are the rate constants of reactions that the (m,m), (n,n), and (m,n) ions may all have in common (to be in class III,  $k_{m,n}$  should be much smaller than either  $k_{m,m}$  and  $k_{n,n}$ ), the conproportionation equilibrium constant (for the process:



$K_c$  should be near 4 for cases in class I, much larger than 4 for classes II and III), and the solvent dependence of the intervalence

band usually observed in the near ir (nearly absent for class III; but considerable for class I since solvent reorganization is then part of the excitation process; part (3) of figure) [10].

Many examples in all three categories have been recorded; perhaps unique among these is a series of bisruthenium complexes [11]



in which the classification is I if L is 4,4'-bipyridine ( $K_c \sim 4$ ,  $\lambda_{i.v.}$  varies 1000–1300 nm as f [solvent]), III if L is cyanogen ( $K_c \sim 10^{13}$ ,  $\lambda_{i.v.} = 1450$  in all solvents, reduction by hydrogen of the (2,3) species more than  $10^4$  times slower than either the (2,2) or (3,3) species, all spectra averaged, including esca), and II if L is pyrazine ( $K_c \sim 10^6$ ,  $\text{NH}_3$  rocking frequencies averaged, but esca shows two Ru 3d signals, one characteristic of Ru(II) and one of Ru(III) [12].

While the presence of the non-bridging ligands provides one obvious handle in the study and possible manipulation of the barriers for many of these species, such manipulation will necessarily be discontinuous. Another interesting possibility which has been mentioned [13] but not yet carried out is the application of pressure. Studies of model reactions have revealed that activation volumes  $|\Delta V^\ddagger|$  of  $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$  or larger are quite common, and at 10 kbar pressure, for example, the  $p\Delta V^\ddagger$  contribution to the barrier could reach 2,5 kcal/mol. Spectroscopic studies at considerably higher pressures are now in the realm of routine, and pressure stabilized hybrids (transition states) and pressure-induced conversions of hybrids into equilibrating pairs seem reasonable speculations. Summarized by the author

#### References and footnotes

- 1 A. Kekulé: Ann., 162 (1872) 77.
- 2 H. C. Brown: "The Nonclassical Ion Problem", Plenum Press, New York 1977; see also F. K. Fong: J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 7638.
- 3 R. M. Coates and E. R. Fretz: J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 297. H. C. Brown and M. Ravindranathan: J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 299.
- 4 A. Rank, L. C. Allen, and K. Mislow: Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9 (1970) 400; W. Gordy, W. V. Smith, and R. F. Trambarulo: "Microwave Spectroscopy", Wiley, New York 1953; J. B. Lambert and W. L. Oliver: J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 7774.
- 5 W. F. Rowe, R. W. Duerst, and E. B. Wilson: J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 4021; M. D. Joesten and L. J. Schaad: "Hydrogen Bonding", Marcel Dekker, New York 1974.
- 6 H. E. Zimmerman, R. W. Brinkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald, and M. A. Sherwin: J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 3316; M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská, and B. D. Náhlovský: Chem. Commun., 1377 (1971).
- 7 L. A. Paquette, J. M. Photis, and G. D. Ewing: J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 3536; E. Vogel, U. Haberland, and H. Günther: Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9 (1970) 513.
- 8 F. Gerson and W. B. Martin: J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 1883.
- 9 M. B. Robin and P. Day: Advances Inorg. Chem., Radiochem., 10 (1967) 247.
- 10 N. S. Hush: Progr. Inorg. Chem., 8 (1969) 391.
- 11 H. Taube: Pure Appl. Chem., 44 (1976) 25.
- 12 According to Hush, however, a possibility of splitting was overlooked, and this complex is a class III compound: J. K. Beattie, N. S. Hush, and P. R. Taylor: Inorg. Chem., 15 (1976) 992.
- 13 W. J. le Noble, A. R. Miller, and S. D. Hamann: J. Org. Chem., 42 (1977) 338.

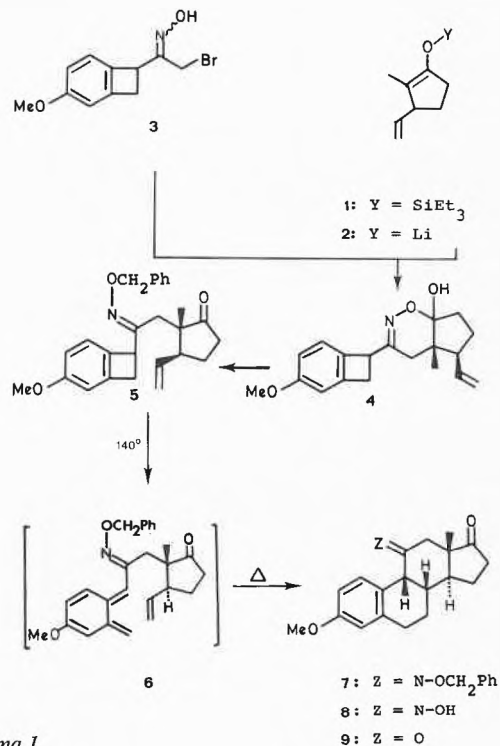
## Chemische Gesellschaft Zürich

7. Dezember 1977

Prof. Dr. W. Oppolzer (Département de Chimie Organique, Université de Genève)

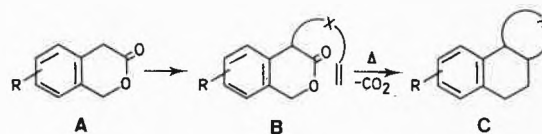
### Stereoselektive Synthesen von Ringsystemen und Naturstoffen

Thermische und photochemische Cyclisierungen geeigneter Triene und Diene illustrieren in steigendem Ausmasse das präparative Potential intramolekularer Cycloadditions-[1] und En-Reaktionen [2]. Unter der Fülle von Naturstoffen, die somit auf regio- und stereo-selektive Weise bequem zugänglich sind, dienen hier die in den Schemas 1 bis 4 angeführten Synthese-Beispiele zur Illustration.



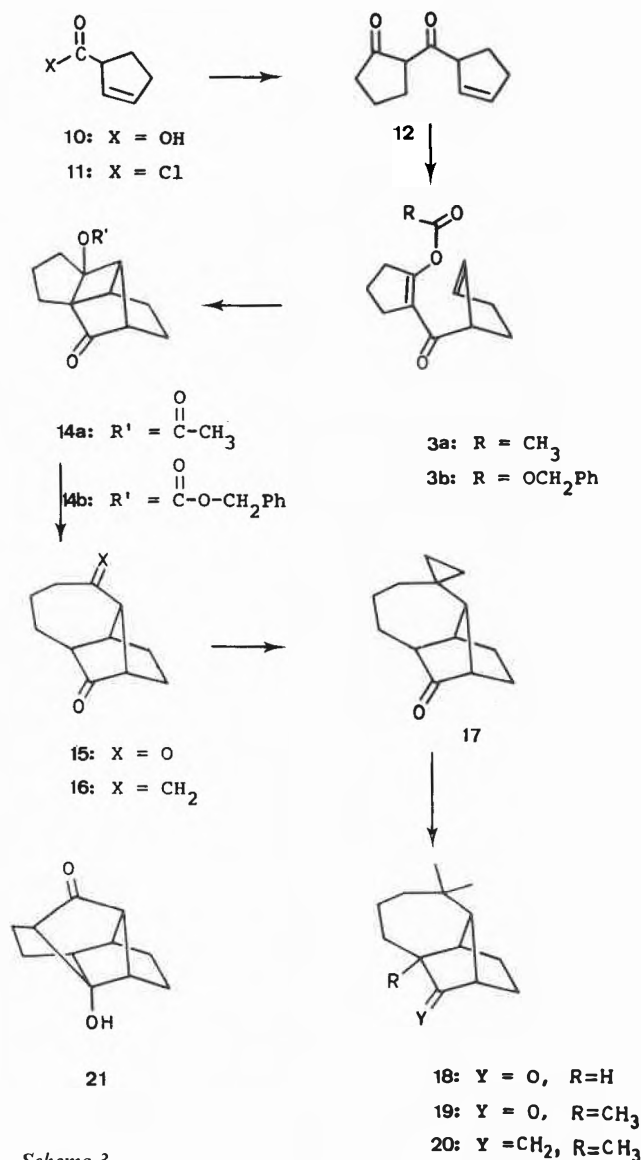
Schema 1

Beispielsweise basiert die Synthese der racemischen C(11)-funktionalisierten *cis-anti-trans*-Steroide 7, 8 und 9 [3] auf der hoch stereoselektiven thermischen Ringöffnungs-Cycloadditions-Sequenz [1, 4]  $5 \rightarrow 6 \rightarrow 7$  als Schlüsselschritt (50%). Zum Aufbau des «maskierten» o-Chinodimethan-Vorläufers 5 dient die Eliminations-Additions-Reaktion des (aus 4-Methoxy-benzocyclobutencarbonsäure in 86% Ausbeute erhältlichen) Bromoxims 3 mit dem Enolat 2 (aus 2-Methyl-2-cyclopentenon in 93% Ausbeute hergestellt). Das resultierende Halbacetal 4 (77%) wird mit Benzylbromid/4-Dimethylaminopyridin in 5 übergeführt (70%).



Schema 2

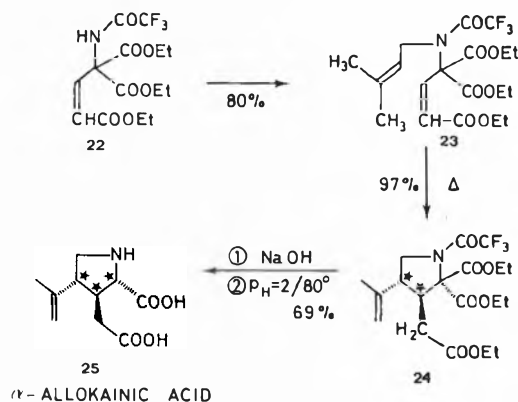
Als ein weiterer «maskierter» o-Chinodimethan-Baustein können 3-Isochromanone A (Schema 2) zur Synthese annellierter Ringsysteme C eingesetzt werden [5]. Beispielsweise lassen sich mit einer olefinischen Kette substituierte Isochromanone B bequem durch nucleophile Substitution des aus A hergestellten Enolats herstellen; die Pyrolyse von B führt unter Decarboxylierung und nachfolgender Cycloaddition direkt zu C.



Schema 3

Die bei der im Schema 3 dargestellten neuartigen Longifolen-Synthese [6] entscheidende Reaktionsfolge **13b** → **14b** → **15** ist das erste Beispiel einer intramolekularen *de Mayo*-Reaktion [7] (Photocycloadditions-Retroaldol-Reaktions-Sequenz). Das aus **11** durch Enamin-Acylierung zugängliche 1,3-Diketon **12** (82%) wird regioselektiv zu **13b** acyliert (88%), das beim Bestrahlen (Hg-Hochdruckbrenner/Cyclohexan/Pyrex) in bemerkenswerter Regioselektivität und hoher Ausbeute (83%) zu **14b** cyclisiert. Hydrogenolyse (Pd/H<sub>2</sub>/HOAc) von **14b** führt unter spontaner

Retroaldolspaltung zum 1,5-Diketon **15** (84%) (Das Acetat **14a** ergibt durch alkalische Verseifung ausschliesslich das ringgeschlossene Aldol **21**). Die sterisch weniger gehinderte Carbonylgruppe von **15** lässt sich selektiv durch aufeinanderfolgende Wittig-, Simmons-Smith- und Cyclopropan-Hydrogenolyse-Reaktionen in eine gem-Dimethylgruppe umwandeln. **18**, somit in 66% Gesamtausbeute aus **15** zugänglich, wird in bekannter Weise [7] in (±)-Longifolen **20** (74% aus **18**) übergeführt.



Schema 4

Zur einfachen neuartigen Synthese [9] der antihelminthisch wirkenden α-Allokainic acid **25** [10] (Schema 4) wird die thermische intramolekulare En-Reaktion des aus **22** leicht zugänglichen 1,6-Diens **23** ausgenutzt. So erhält man beim Erhitzen von **23** (80°C/16 Std.) hoch regio- und stereo-selektiv das *trans*-Pyrrolidin **24**, das in einer Syntheseoperation durch Hydrolyse und Decarboxylierung in guter Ausbeute (±) - **25** ergibt. Autoreferat

## Literatur

- Übersicht: *W. Oppolzer*: *Angew. Chem.* 89 (1977) 10; *Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 10.
- Übersicht: *W. Oppolzer* und *V. Snieckus*: *Angew. Chem.*, im Druck.
- W. Oppolzer, M. Petrzilka* und *K. Bättig*: *Helv.*, im Druck.
- Übersicht: *W. Oppolzer*: *Synthesis*, in Vorbereitung.
- W. Oppolzer* und *B. Delpach*: Unpublizierte Arbeit.
- W. Oppolzer* und *T. Godel*: Unpublizierte Arbeit.
- Übersicht: *P. de Mayo*: *Acc. chem. Res.* (1971) 41.
- R. A. Volkmann, G. C. Andrews* und *W. S. Johnson*: *J. Amer. chem. Soc.* 97 (1975) 4777.
- W. Oppolzer* und *H. Andres*: Unpublizierte Arbeit.
- S. Murakami, T. Takemoto* und *Z. Shimizu*: *J. Pharm. Soc. Japan* 73 (1953) 1026.

# Praxis, Technik

## Chemie – Studium und Beruf

Eine sehr gut ausgestattete Schrift, herausgegeben vom Fonds der Chemischen Industrie (Verband der Chemischen Industrie in der Bundesrepublik Deutschland), «Chemie – Studium und Beruf» dient mit ihren Angaben auch schweizerischen Verhältnissen. Sie wendet sich primär an Abiturienten, die wissen wollen, welche Voraussetzungen für das Chemie-Studium mitgebracht werden müssen, welche Fachrichtungen die Chemie kennt, wie das Studium der Chemie abläuft, wie lange es dauert und welche Berufsaussichten bestehen.

Die Broschüre informiert aus der Sicht der Praxis, denn sie ist von Praktikern, von Chemikern in Hochschulen und Unternehmen der chemischen Industrie geschrieben worden. Bilder und Graphiken ergänzen und unterstreichen die Informationen. Für denjenigen, der es genau wissen will und vor statistischen Daten nicht zurückschreckt, ist eine Anlage beigelegt, die ausser «6 Thesen zu Ausbildung und Berufsaussichten für Chemiker» u. a. eine zahlenmässige Übersicht über die Einsatzschwerpunkte der Chemiker in der chemischen Industrie wie auch über Ausbildungsschwerpunkte Auskunft gibt.

### Die 6 Thesen zu Ausbildung und Berufsaussichten für Chemiker

Bis zum Ende der 60er Jahre konnten sich Hochschulabsolventen der Chemie ihren Arbeitsplatz aus einem reichhaltigen Angebot auswählen. Heute sieht die Situation anders aus. Die Bildungsexplosion an den Hochschulen hat auch die Zahl der Studierenden im Bereich der Chemie ansteigen lassen. Zudem hat sich die wirtschaftliche Lage verändert. Heute werden in der Bundesrepublik mehr Diplom-Chemiker ausgebildet als in der Wirtschaft und im Öffentlichen Dienst unterkommen können.

1973 hat der Fonds der Chemischen Industrie zum erstenmal «Thesen zu Ausbildung und Berufsaussichten für Chemiker» vorgelegt. In der vorliegenden Form sind sie aktualisiert und die Aussagen mit statistischem Material aus Erhebungen des Fonds belegt worden. Es wird nachgewiesen, dass die Beschäftigungsaussichten in der chemischen Industrie langfristig für die Chemiker wieder günstiger werden. Allgemein wird festgestellt, dass Hochschulstudium nur eine günstige Voraussetzung für den beruflichen Erfolg, aber keine Garantie darstellen kann. Es legt aber in jedem Fall die Basis für viele berufliche Möglichkeiten. Mehr denn je ist lebenslanges Lernen eine entscheidende Voraussetzung für die berufliche Qualifikation.

Die beiden Schriften stehen kostenlos zur Verfügung:

*Fonds der Chemischen Industrie, Karlstrasse 21, D-6000 Frankfurt/Main*

## Grossbritannien bald autark in seiner Energieversorgung

Das Nordsee-Öl – neben anderen Entwicklungen auf dem Gebiet der Energieversorgung – bilde den Grundstock eines neuen Grossbritanniens, das künftig eine wichtige wirtschaftliche Rolle zu spielen haben werde, sagte vor einiger Zeit Sir Jack Rampton vom britischen Energieministerium. Mit seinem Nordsee-Öl und -Gas und sonstigen ihm zur Verfügung stehenden Energiequellen werde Grossbritannien bald der einzige grosse Industriestaat sein, der seinen Energiebedarf ganz aus eigenen Quellen zu decken vermöge.

Bis zu den 1980er Jahren würden die Ölreserven, die gegenwärtig 3 Milliarden t betragen, eine Ausbeute von 150 Millionen t jährlich ergeben – genug, um einen Überschuss für Exportzwecke zur Verfügung zu haben. Dies werde etwa 4 Prozent des gesamten Bruttosozialprodukts Grossbritanniens ausmachen.

Es wird geschätzt, dass Grossbritanniens Erdgasreserven auf 1 bis 1,5 Milliarden t Öl-Äquivalent und die jährliche Erdgas-Ausbeute in den achtziger Jahren auf etwa 60 Millionen t Öl-Äquivalent. Die Kohlereserven belaufen sich auf etwa 6 Milliarden t, von denen 4,5 Milliarden t abbaubar seien – ein Vorrat, der unter Beibehaltung der gegenwärtigen Förderungsraten bis in das 23. Jahrhundert hinein für Grossbritannien reichen werde.

Die Atomenergie trage heute etwa 3 Prozent zur Deckung des primären Energiebedarfs sowie 13 Prozent zur Stromerzeugung bei. Bis zu den 80er Jahren werde sie 5 Prozent des primären Energiebedarfs bzw. 20 Prozent der Stromerzeugung bestreiten. *B. N.*

## Zahl der Medikamente in der Schweiz

In der Schweiz sind rund 6000 Medikamente verfügbar – bedeutend weniger, als oft angenommen wird. Die Zahl der von den Krankenkassen vergüteten Arzneimittel beträgt rund 2350.

Diese 2350 Medikamente figurieren auf der sogenannten «Spezialitätenliste», welche vom Bundesamt für Sozialversicherung herausgegeben wird und die den Krankenkassen zur Vergütung empfohlenen pharmazeutischen Spezialitäten enthält. In einem Land, dessen Bevölkerung zu über neun Zehnteln einer Krankenversicherung angehört, spielt eine solche Liste eine wichtige Rolle. Sie beeinflusst auch die Verschreibungsgewohnheiten der Ärzte. 3000 Medikamente machen ungefähr 98 % des Schweizer Pharma-Umsatzes aus. Die restlichen 3000 verfügbaren pharmazeutischen Präparate bestreiten demnach nur rund 2 % des Marktes. Viele davon sind «Hauspezialitäten» einzelner Apotheker für eine kleine lokale Kundschaft; andere wiederum sind ausschliesslich für den Export bestimmt.

Die Anzahl der Medikamente wird durch die Anzahl der auf dem Markt vertretenen Firmen mitbestimmt (bei uns einige hundert in- und ausländische Unternehmen). Die drei grössten Schweizer Pharma-Firmen beispielsweise bieten zusammen lediglich etwa 250 Medikamente an, d. h. vier Prozent des gesamten Marktangebots.

Wenn oft von sehr hohen Zahlen die Rede ist, so rührt das daher, dass Begriffe verwechselt und Zahlen addiert werden, die nichts miteinander zu tun haben. Manche Medikamente werden nämlich unter verschiedenen Arzneiformen angeboten: als Tablette, Dragée, Injektionslösung, Tropfen, Zäpfchen, Sirup, Salbe oder Crème. Zählt man zu den 6000 in der Schweiz registrierten Medikamenten alle Arzneiformen dazu, unter welchen sie erhältlich sind, gelangt man zu einer Summe von rund 9000 Präparaten.

Jede Arzneiform kann überdies verschiedene Wirkstoffmengen enthalten. Aus den Verpackungen, den Grössen oder den Farben eines Produkts ist die Möglichkeit der Wahl ersichtlich zwischen, beispielsweise, Dragées à 5, 10 oder 25 mg Wirkstoff. Zählt man auch diese Dosierungen einzeln, so erhält man eine Gesamtzahl von etwa 20000.

Schliesslich gibt es, wie bei vielen anderen Produkten, auch bei Medikamenten verschiedene Packungsgrössen. Diese entsprechen dem jeweiligen Bedarf für die durchschnittliche Behandlungsdauer. Vielfach gehören dazu auch verhältnismässig grosse Kur- oder Spitalpackungen. Alle diese Packungsgrössen zusammen genommen belaufen sich auf 30000 bis 35000 Stück. Demgemäss ist es unzutreffend und irreführend, wenn solche Zahlen als «Anzahl Medikamente auf dem Schweizer Markt» gedeutet und genannt werden.

*Quelle: P. Gygi/H. Henny: «Das schweizerische Gesundheitswesen», Bern 1977 (Teil I, Abschnitt 7.1.2.).*

### Medizinische Errungenschaften bis zum Jahre 2000

Ein Experte sagt bis zum Ende dieses Jahrhunderts folgende medizinischen Errungenschaften voraus:

1. Bis 1980 – Ersatz des chirurgischen Nahtmaterials durch einen Gewebe-Klebstoff; Entwicklung von Schnelltests zur Diagnose von Virus-Infektionen; labormässige Produktion von Nahrungseiwissen in Zellkulturen.
2. Bis 1985 – Implantation künstlicher Herzen in den menschlichen Organismus; synthetische Herstellung spezifischer Antikörper gegen verschiedene Erkrankungen; Lösung des immunologischen Problems der Abstossung verpflanzter Organe.
3. Bis 1990 – Sicher wirkende Substanzen zur Rückbildung arteriosklerotischer Gefässveränderungen; Heilung der Schizophrenie durch neue chemische Wirkstoffe; Anti-Krebs-Vakzine; zuverlässige Tests, die bereits im Kindesalter die spätere Entwicklung von Geisteskrankheiten voraussagen können; und schliesslich Lösungen für viele Probleme der Luft- und Wasserverschmutzung.
4. Bis 1995 – Wirkstoffe zur Verbesserung der Lernfähigkeit und des Gedächtnisses; synthetische Blutersatzmittel; Wirkstoffe zur Behandlung bestimmter krimineller Veranlagungen; Wasser-Kultur-Bewirtschaftung in Ozeanen zur Produktion von etwa einem Fünftel des Welt-Kalorien-Bedarfes.

Diese und viele andere Vorhersagen sind in einem Buch von Jerrold Maxmen enthalten, das unter dem Titel "The Post Physician Era" («Die nach-ärztliche Zeit, Medizin im 21. Jahrhundert») in englischer Sprache im Wiley-Interscience Verlag, New York, 1976 erschienen ist. *Pharma Information, Basel*

### Important New Drugs in Prospect

Important advances in antibiotic drugs may be in prospect as a result of research being carried out in Britain, according to the annual report of the National Research Development Corporation (NRDC).

The report says that a programme of research on novel beta-lactam derivatives has begun. The result may be the development of a whole new range of antibiotics.

Up to recent times new antibiotics have been made by juggling with the side chains of penicillin and other molecules, but it has become possible to begin to investigate the chemistry of the two-ring structure at the heart of the molecule. What makes the programme potentially exciting is that the molecule's heart can possibly be opened up further and modifications made to a single ring. If so, powerful new drugs against disease may follow.

At London University's School of Pharmacy further work is in progress to investigate what can be done with various chemical structures based on nalidixic acid. This too may produce antibacterial agents for clinical use.

#### Other projects

The NRDC report contains a long list of projects large and small which the Corporation is supporting financially. One of the most promising is a process for engraving glass. Developed by Tyrella Company Ltd (which is keeping details secret) it is a safe, fast and reliable method for etching glass, if necessary in fine detail, with a non-acid fluid. Its applications include decoration, frosting glass, and giving glass surfaces particular properties such as electrical conduction.

Also making its first appearance is an automatic process for processing and fixing tissue specimens for examination under the electron microscope. The microscope is now an accepted tool in hospital laboratories, but the bottleneck caused by taking two days or so to prepare specimens has prevented more intensive use. NRDC is backing the new process which is controlled by an electronic programmer, developed by Polaron Instruments Ltd. The range of more than 400 projects also includes the novel Sinclair

two-inch TV receiver, "sails" for the wingtips of aircraft to reduce drag (Cranfield Institute of Technology), fluidised bed combustion and several odd, but potentially rewarding ideas. One is a discovery at Nottingham University that hot air coming into a room from a long slot near the floor instead of the conventional grille exhibits a Coanda effect, tending to cling to the floor instead of rising to the ceiling. This has implications for central heating design and a system installed in a church has proved successful. The NRDC is now looking for licensees.

In the year covered by the report, the NRDC made a profit of £ 5.24 million sterling. Although it borrows Government money, the Corporation operates as a business, repaying loans and showing a profit, and despite involvement in an increased number of development projects, it is currently in a solid financial position.

*Roy Herbert, LPS Science Correspondent*

### Neue britische Stahlgiesserei reduziert Schwefelverunreinigungen auf ein Mindestmass

In einem neuen, vor kurzem in Nordengland in Betrieb gestellten Stahlgiessereikomplex ist die Güteüberwachung so gut, dass der Schwefelgehalt auf 0,005 % oder weniger reduziert wird. Dies wird sonst nirgends in der Welt erreicht. Die neue Giesserei im River Don Werk der British Steel Corporation wurde mit einem Aufwand von £ 5,5 Millionen gebaut und stellt Gussteile von 10 bis 300 t her. In der Formanlage (hier abgebildet) mischen fahrbare Maschinen den Sand und die Bindeharze automatisch und legen die Masse rings um die Modelle ab. Schaufeln von Hand ist nicht erforderlich und die Formzeit wird um 20 % reduziert.

Die neue Giesserei ist mit einem Stahlwerk mit 2 Lichtbogenöfen (90 bzw. 30 t) und einem 90 t Vakuum-Lichtbogen-Entgaser verbunden und eignet sich zur Produktion besonders grosser und schwerer Stahlgussteile, z. B. für Steinbrecher, Gasturbinen und Hydraulikpressen. Die Anlage fertigt aber auch 10 t Gussstücke allgemeiner Art und umfasst eine Abteilung für Eisenbahn- und leichte Gussteile wie Drehgestelle von rollendem Material.



Man rechnet damit, dass die neue Giesserei in zunehmendem Masse schwere Gussstücke aus rostfreiem Stahl für Erdölplattformen sowie Schaufeln und Rollen aus Legierungs- und rostfreiem Stahl für Wasserkraftwerke fertigen wird. Sie bietet eine Jahresproduktion von mindestens 12000 t.

*British Steel Corporation Forges, Foundries and Engineering Centre, River Don Works, Sheffield, England.*

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Der Schweizerische Chemiker-Verband im Jahre 1977

Ohne Zweifel wird es dem Leser dieser Zeilen gleich wie dem vielbeschäftigten Berichtersteller gehen – schon wieder ein neuer Jahresbericht fällig?! Die Berichtsperiode darf als eine Vorbereitungsphase für bevorstehende Grossereignisse gewertet werden, über welche im weiteren Verlauf dieser Übersicht noch eingetreten wird. Aber nicht nur von den in diesen Aufgaben eingespannten Herren, sondern auch von Vorstandsmitgliedern und den verschiedenen Sekretariaten wurden vermehrte Anstrengungen verlangt. Die Begleiterscheinungen der Rezession machten sich auch in unserem Verband in mannigfaltiger Weise bemerkbar.

### Wintertagung 1977 in Dübendorf

Fast traditionsgemäss besuchten wir am 5. Februar 1977 wieder einen bedeutenden Betrieb der chemischen Industrie. Die *Givaudan Dübendorf AG* nahm uns überaus freundlich auf. Die auf hohem fachlichem Niveau stehenden Fachvorträge fanden bei den zahlreich erscheinenden Besuchern grösstes Interesse – sie wurden deshalb in *CHIMIA 31* (1977) 146ff. vollinhaltlich abgedruckt. Den Autoren, aber auch der Firma Givaudan Dübendorf AG sei für die Zurverfügungstellung der Referate an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen. Dies gilt auch für die uns in grosszügiger Art erwiesene Gastfreundschaft.

### 58. Generalversammlung 1977 – Verleihung des «Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1976»

Im Rahmen obgenannter Veranstaltung fand auch die ordentliche Generalversammlung statt. In deren Mittelpunkt standen die Wahlen für eine neue Amtsperiode. Es galt vor allem, die langjährig für uns verdienstvoll tätigen Herren, Direktor Dr. B. Böhlen und Prof. Dr. E. Schumacher, zu ersetzen. Beiden wegen Arbeitsüberlastung zurücktretenden bisherigen Amtsträgern wurde der beste Dank für die geleisteten Dienste und für gute Kameradschaft ausgesprochen. Als Nachfolger konnten die Herren Dr. H. Stauffer, Chemische Abteilung der Ingenieurschule Burgdorf, und Dr. H. Pfander, Institut für organische Chemie der Universität Bern, gewonnen werden. Diese Herren wurden einstimmig gewählt. Die verbleibenden Vorstandsmitglieder sowie der Präsident wurden für eine weitere Amtsdauer bestätigt. Die Konstituierung erfolgte in der Vorstandssitzung vom 23. April 1977 (*CHIMIA 31* [1977] 163/164). Im Anschluss an die Generalversammlung verlieh Vorstandsmitglied und Präsident des Elektionsausschusses, Prof. Dr. W. Simon, ETH Zürich, den Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1976 an Herrn Dr. sc. techn. Jakob Wirz, Universität Basel, für «*hervorragende Leistungen auf dem Gebiete der Photochemie*» (Laudatio *CHIMIA 31* [1977] 164).

### Herbsttagung 1977 in Bern

Auch die auf den 5. November 1977 von Herrn Dr. H. Pfander und von den Dozenten der Chemischen Institute der Universität Bern hervorragend vorbereitete und durchgeführte Veranstaltung fand ein gebührend gutes Echo. Die Herren Professoren Dr.

E. Schumacher, Dr. R. Scheffold und Dr. P. Zahler verstanden es ausgezeichnet, eine aufmerksame Zuhörerschaft zu fesseln und ihre Institute, deren Zielsetzungen in Lehre und Forschung vorzustellen. Zum besseren Verständnis dienten instruktive Dias, Folien und sogar Eidophor-Direktsendungen. Sämtliche an dieser Tagung gehaltenen Vorträge sind in der vorliegenden Nummer der *CHIMIA* veröffentlicht. – Nach einem gemeinsamen Lunch wurde Gelegenheit geboten, die neuen Institute zu besichtigen. Assistenten, Doktoranden und Studenten berichteten – zum Teil mit Hilfe von Postern – über ihre aktuellen Arbeiten. Nicht unerwähnt bleiben soll ein Informationsstand des Berner «*Chemiker-Fachverein*». Als ehemaliges Mitglied einer Schwesterorganisation und als Präsident des VSETH 1936/37 hat sich der Berichtersteller ganz besonders über die wache und originelle Präsentation unserer jungen Kollegen gefreut. Aktivitäten dieser Art wirken sich ohne Zweifel positiv auf das studentische Zusammenleben aus – sie verdienen deshalb unsere ganze Sympathie und unsere Anerkennung.

Die ganze Herbsttagung war – so lautete ein übereinstimmendes Echo – von einem besonders sympathischen Geist getragen. Es sei deshalb den Organisatoren und allen Helfern unser grosser Dank und unsere besten Wünsche für die Zukunft ausgesprochen.

### Befreundete Organisationen

Durch den Hinschied von Prof. Dr. H. Schmid entstand im Vorsitz des «*Schweizerisches Komitee für Chemie*» (CSC) ein Interregnum. In der Person unseres Mitgliedes Prof. Dr. A. Dreiding konnte die entstandene Lücke in glücklicher Weise geschlossen werden. Dem engeren Vorstand des CSC gehört unser Ehrenpräsident Dr. M. Lüthi als Quästor an, so dass die direkte Verbindung zu diesem für uns sehr wichtigen Dachverband in bester Weise gewährleistet ist. Die Nachfolge von Dr. W. Frei als Sekretär hat Dr. H. Dutler, ETH-Z übernommen. Das CSC hat eine von Dr. J. Salzmann, SANDOZ AG Basel, betreute Informationsstelle geschaffen. Durch das CSC sind auch die Verbindungen zur IUPAC gewährleistet. Wir gehören zu den Empfängern der von dieser Weltorganisation ausgegebenen Mitteilungen. Mit den übrigen Mitgliedern des CSC pflegen wir beste Kontakte – ganz besonders zur *Schweizerischen Chemischen Gesellschaft*, deren gegenwärtiger Präsident Prof. Dr. P. Schindler, Universität Bern, ist.

An unserer Generalversammlung in Dübendorf wurde dem Antrag des Vorstandes, einer Einladung zum Beitritt zur *Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft* (SNG) Folge zu leisten, einhellig zugestimmt. In der Sitzung des SNG-Senates vom 4. Juni 1977 wurde unser Aufnahmesuch gutgeheissen, so dass wir ab sofort über alle Rechte eines SNG-Mitgliedes verfügen können. Eine finanzielle Belastung des einzelnen SchV-Mitgliedes soll damit nicht verbunden sein.

Die Verbindungen mit den «*Internationalen Föderationen für Chemie-Ingenieurwesen*» und für «*Korrosion*», der DECHEMA, wurden durch unsere Vorstandsmitglieder Prof. Dr. W. Richarz, ETH Zürich, und Dipl. Chem. L. Scheck, CIBA-GEIGY AG, aufrechterhalten.

### CHIMIA

Unsere erfahrenen Redaktoren, Prof. Dr. H. Nitschmann und Dr. M. Lüthi, haben es auch in der Berichtsperiode bestens verstanden, wertvolle Publikationen zusammenzutragen, die jedem



7. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie gleichzeitig mit der Internationalen Fachmesse für Oberflächenbehandlung, *Surface 78*

5. Schweizerisches Treffen für Chemie (Vortragsveranstaltung)

12. bis 16. September 1978 in Basel

von uns Lesens- und Wissenswertes bescherten. Dafür gebührt obgenannten Herren, aber auch der treuen und umsichtigen Redaktionssekretärin, Fräulein *M. Zesiger*, der allerbeste Dank. Betrachtet man den Jahrgang 31, so stechen zwei Sonderhefte heraus. Die Juli-Nummer erschien zu Ehren des 80. Geburtstages von Prof. Dr. *A. Guyer*. Der Jubilar steht unserem Verband seit Jahrzehnten als kluger Berater nahe und wir profitierten bei vielen Gelegenheiten von seinem Wohlwollen für unsere Anstrengungen auf vielen Gebieten. Dafür sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt. Auch mit Prof. Dr. *P. Grassmann* pflegten wir beste Verbindungen. Wir betrachteten es als dankbare Geste, zu Ehren seines 70. Geburtstages die August-Nummer als Sonderheft herauszugeben.

Doch neben Freude gibt es auch Leid. Solches erfuhren wir durch den Hinschied von Herrn *A. Brunner*, Seniorchef des BAG Brunner Verlags AG und administrativer Betreuer unserer CHIMIA. «Vater» Brunner war nicht nur ein überaus tüchtiger Verleger! Wir haben in ihm einen weisen und guten Freund verloren, dem wir zu grossem Dank verpflichtet sind (CHIMIA 31 [1977] 120). In Herrn *H. Brunner junior* sehen wir einen tüchtigen Nachfolger – er wird wie bisher von seinen Mitarbeitern, *Ch. Müller* und *U. Anderegg*, bestens unterstützt.

Freunden von Statistiken diene die nachfolgende Zusammenstellung, die uns vom Redaktionssekretariat zur Verfügung gestellt wurde:

	1976	1977
Seitenzahl	575	500
Artikel total (Forschung/Wissenschaft und Praxis/Technik)	71	76
Autoreferate von Einzelvorträgen	23	22
Tagungsberichte mit Autoreferaten	3	4
Buchbesprechungen	66	79

Widmen wir auch in Zukunft der CHIMIA, die wir unter bedeutenden Anstrengungen und finanziellen Opfern herausgeben, unsere besondere Aufmerksamkeit!

#### Sekretariat und Quästorat

Da im Berichtsjahr keine Gross-Symposien zu organisieren waren, hatten unsere bewährten und hilfsbereiten Mitarbeiter, Rechtsanwalt *E. A. Dünkler* und Ing. Chem. *W. Burri*, etwas ruhigere Zeiten als in früheren Perioden. Hoffen wir, dass sie die Zeit nützen, um Kräfte für kommende Grosskampftage zu sammeln.

Im Gegensatz zu früheren Jahren machte sich nun doch die Rezession in Form von stellensuchenden arbeitslosen Kollegen bemerkbar. Unser Sekretär hat sich im Rahmen seiner Möglichkeiten mit Rat und Tat solcher Herren angenommen und zum Teil mit gutem Erfolg! Besten Dank.

Über die Mitgliederbewegung orientiert nachfolgende Zusammenstellung:

Mitgliederbestand am 1. 12. 76		1116
Eintritte	19	
Austritte		33
Todesfälle		4
Abgereist		3
Gestrichen		2
	19	42
Abnahme		23
Mitgliederbestand am 30. 11. 77		1093

Durch den Tod haben wir bedauerlicherweise die folgenden Kollegen und Freunde verloren:

Dr. *Albert J. Businger*, Basel  
 Prof. Dr. *Heinrich Hopff*, Küsnacht  
 Prof. Dr. *Hans Schmid*, Zürich  
*Heinz Zingg*, Dipl. Chem. HTL, Wallisellen  
*Alfred Brunner*, BAG Brunner Verlag AG, Zürich/Zollikon

Unserer verdienten Freunde, *A. Brunner*, *H. Schmid* und *H. Hopff* (Mitbegründer und Betreuer unserer «Internationalen Symposien für makromolekulare Stoffe») wurde in der CHIMIA und anlässlich der Generalversammlung besonders gedacht – sie haben Anrecht auf unseren Dank für die erbrachten Sonderleistungen. Aus der Mitgliederstatistik geht hervor, dass wir eine bemerkenswerte Abnahme zu verzeichnen haben. Der Vorstand hat sich immer wieder mit diesem Problem befasst und nach geeigneten Gegenmassnahmen gesucht. Als solche betrachteten wir die Schaffung eines beitragsbegünstigten Status der *Senioren-Mitglieder*, der von der Generalversammlung in Nyon zu einer notwendigen Statutenänderung führte. Dies hatte verschiedene Überstätt Austritte zur Folge. Auch die von unserem Aktuar, Dipl. Chem. *P. Koller* betreute Mitgliederwerbung zeitigte beachtliche Erfolge. Wir schätzen es sehr, dass Paul Koller diese aufwendige Aktion weiterführen wird – unsere besten Wünsche begleiten ihn. Eine Analyse der Austrittsmotive zeigt deutlich, dass durch Rezession bedingte Umstrukturierungen und damit zusammenhängende Veränderungen in bezug auf Arbeitsplatz oder Arbeitsrichtung Hauptgründe für Abmeldungen darstellen. Erneut geht deshalb an alle gutgesinnten Mitglieder der Appell, sich *aktiv* an der Werbung für den SchV zu beteiligen. Dies kann man mit guten Argumenten tun, denn wie der nächste Abschnitt zeigt, *haben wir wirklich viel Gutes zu bieten!*

#### Ausblick – Dank

Die bevorstehende Wintertagung findet – wie schon angekündigt – am 4. Februar 1978 in Muttenz statt. Das Generalthema «*Umweltprobleme in der Chemischen Industrie*» ist von höchster Aktualität – ganz besonders für die Schweiz, wo über diese Probleme nicht nur diskutiert, sondern wo auch gehandelt wird. Der Schwerpunkt unserer Aktivität liegt ohne Zweifel in der Durchführung der 7. ILMAC (Präsident: Dr. *M. Lüthi*) – verbunden mit dem 5. *Schweizerischen Treffen für Chemie*, an welchem sich wiederum befreundete Fachvereine mit Vortragsveranstaltungen beteiligen werden.

Schon im Juni 1978 findet das 6. *Internationale Makromolekulare Symposium* in Interlaken statt. Die Vorbereitungen stehen unter der bewährten Leitung von Prof. Dr. *H. Batzer*, CIBA-GEIGY AG, Basel.

Im September 1978 wird – ebenfalls in Interlaken – das 1. *Internationale Symposium für Bio-Technologie* durchgeführt. Unser Verband ist an dieser von der DECHEMA getragenen Veranstaltung in verschiedenen Komitees vertreten. Es ist geplant, in diesem Zusammenhang eine weitere «*Internationale Föderation*», diesmal für *Bio-Technologie*, ins Leben zu rufen.

Im weiteren sind die Vorbereitungen für das «7. *Internationales Farbensymposium*» 1979, unter der Leitung von Prof. Dr. *H. Balli*, Universität Basel, angelaufen.

Über alle diese Veranstaltungen werden unsere Mitglieder laufend orientiert – *ohne Zweifel stehen in jeder Hinsicht vielversprechende Tagungen vor der Tür.*

Zum Schlusse kommande dankt der Berichtstatter allen, welche in irgend einer Weise zum Gelingen unserer Bemühungen beigetragen haben und die uns auch in Zukunft die Treue halten werden

Attisholz, Dezember 1977 Ihr Präsident: Dr. *M. Rutishauser*

#### Wintertagung und Generalversammlung 1978

Samstag, 4. Februar 1978, in der Ingenieurschule beider Basel, Gründenstrasse 40, in Muttenz.

Thema der Wintertagung:

#### Umweltprobleme in der chemischen Industrie

Programm:

- 10.00 Begrüssung
- 10.05 Regierungsrat *P. Mauz*, Liestal, Präsident der Eidg. Kommission für Gewässerschutz: «Chemische Industrie, Arbeitsplätze, Umweltschutzmassnahmen»

- 10.45 Direktor Dr. H. Bretscher, Dr. G. Eigenmann, Prof. Dr. E. Platter, CIBA-GEIGY AG: «Die Umweltgesetzgebung: Eine Herausforderung für die Chemische Industrie»
- 11.30 Vorstellung der ARA Rhein (Chemische Industrie und Kommunalabwasser)
- 11.50 Vorstellung der ARA Sisseln (Roche und Kommunalabwasser)
- 12.30 Generalversammlung des SchV
- 13.00 Mittagessen
- 14.15 Abfahrt der Busse zu den ARA Rhein und Sisseln
- 17.30 (ca.) Rückkehr der Busse nach Muttenz

An die Mitglieder des SchV ist eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte ergangen. Weitere Interessenten sind gerne willkommen und wenden sich bitte an das Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Posthof Riesbach, Höschgasse 53, CH-8008 Zürich, Telefon 01 32 90 69.

## Chronik

### Ehrungen

**Dannie-Heineman-Preis.** Der von der Minna-James-Heinemann-Stiftung in Hannover verliehene, mit 30000 Mark dotierte «Dannie-Heineman-Preis» ist dem Schweizer Chemiker Dr. Albert Eschenmoser, Professor für organische Chemie an der eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, zuerkannt worden. Eschenmoser erhielt den Preis für seine hervorragenden Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Synthese.

**Cloëta-Preis.** Der vierte Cloëta-Preis im Betrage von 20000 Franken wurde dem Schweizer Franz Oesch verliehen. Der geehrte Forscher ist seit 1975 Professor für biochemische Pharmakologie an der Universität Mainz und befasst sich mit der chemisch ausgelösten Krebsentstehung.

**Universität Tübingen.** Professor Dr. Kuno Meyer, Ordinarius für Pharmazie der Universität Basel, wurde in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiet der Chemie der herzwirksamen Glykoside und besonders der Krötengifte, ihrer Auffindung, Konstitutionsaufklärung und partialsynthetischen Veränderung im Hinblick auf ihre pharmazeutische Verwendung die Würde eines Ehrendoktors der Naturwissenschaften verliehen.

### Ernennungen – Beförderungen

**Universität Basel.** Dr. Hans-Jakob Wirz wurde zum Privatdozenten für Photochemie ernannt.

**Universität Basel.** Als neuer Rektor der Universität Basel hat Professor Dr. Christoph Tamm, Ordinarius für Organische Chemie, zu Beginn des laufenden Semesters sein Amt angetreten. Seine Ansprache am Dies academicus am 25. November 1977 galt dem Thema «Organische Chemie: Gegenwart und Zukunft».

**Universität Fribourg.** Dr. Franzpeter Emmenegger, bislang ausserordentlicher Professor für Anorganische Chemie wurde zum Ordinarius befördert.

**Université de Genève.** Dr. Hans Schmid wurde auf den 1. Januar 1978 zum ausserordentlichen Professor am Département de chimie minérale et analytique de la Faculté des Sciences ernannt. – Dr. Jos Adrian Cox wurde für die Zeit vom 1. Oktober 1977 bis 30. September 1978 ein Lehrauftrag für Biochemie erteilt.

## Veranstaltungen

### Inland

**Berner Chemische Gesellschaft.** 25. Januar 1978: PD Dr. H. U. Güdel (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern),

Chemie zwischen Molekül und Festkörper. – 8. Februar 1978: Dr. J. Schreiber (Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich), HPLC – die Flüssig-Chromatographie von heute (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal 481 der Chemischen Institute der Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern).

**Photographisches Institut der ETH Zürich.** 26. Januar 1978: Prof. Dr. J.-Ch. Viénot (Université de Franche-Comté, Besançon), Advances in Space Time Optics. – 9. Februar 1978: Dr. F. Mast (Gretag AG, Regensdorf), Bestimmung der optischen Dichte von gerasteten Flächen (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal F82, Clausiusstrasse 25).

**Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne.** 25. Januar 1978: Prof. Dr. P. Caubere (Université de Nancy I), Bases Complexes ( $\text{NaNH}_2\text{-RONa}$ ) et Réducteurs Complexes ( $\text{NaH-RONa-Mx}_n$ ). – 8. Februar 1978: Prof. D. H. Williams (Cambridge), Applications of Mass Spectrometry in Chemistry and Biochemistry (jeweils um 17.30 Uhr an der Ecole Polytechnique Fédérale, Avenue de Cour 31, Auditoire B100).

### Ausland

#### Internationale Konferenz über die Konsumenteninteressen

23. und 24. Februar 1978, Den Haag/Niederlande

Die holländische Gesellschaft für Angewandte Wissenschaftliche Forschung (TNO) veranstaltet anlässlich ihrer Jahresversammlung ein Symposium zum Thema: "Consumer Interests and Manufacturing Considerations: a Dialogue between Industry, Government and Society". Der Konsument fordert heute besonders von der Industrie wie aber auch vom Staat vermehrte Berücksichtigung seiner Interessen. Unter diesem Gesichtspunkt will die Gesellschaft für Forschung und Entwicklung der Niederlande mit dieser Tagung versuchen, mit Hilfe von Fachleuten aus Industrie, Regierung und Konsumentenorganisationen einerseits und Experten aus Wissenschaft und Entwicklung andererseits, den Status des Konsumenten neu zu formulieren.

**Konferenzsprache:** Englisch

Detailliertes Programm und Anmeldeformular kann angefordert werden beim:

Information Department TNO, P.O. Box 297, The Hague, Netherlands, Telex: 31660 tnogv.

#### Liquid-Solid Filtration in the Process Industries

6. und 7. Juni 1978, Antwerpen

Zu diesem internationalen Symposium über die Fest-Flüssig-Filtration, welches in englischer Sprache durchgeführt wird, sind folgende Themengruppen vorgesehen:

- Grundlagen: Struktur des Filterkuchens, Porosität, Teilchengrösse, Modellrechnungen
- Neue Tendenzen in der Filtrationstechnik
- Fortschritte im Filterbau
- Vakuum- und Druckfilter
- Anwendungsbeispiele aus der chemischen, petrochemischen, pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie
- Trink- und Abwasserbehandlung
- Rechtliche Auswirkungen
- Wirtschaftlichkeitsberechnungen

Weitere Auskünfte sind einzuholen beim:

Secretariat Liquid-Solid Filtration, c/o Technologisch Instituut -K. VIV, Jan van Rijswijcklaan 58, B-2000 Antwerpen.

#### Fortbildungskurse 1978 der DECHEMA

6. bis 13. März 1978, Frankfurt/M.

Messen und Regeln in der Chemischen Technik (anwendungsnaher Experimentalkurs mit Praktikum).

8. bis 12. Mai 1978; Frankfurt/M.  
 Technische Chemie I (Grundoperationen der Verfahrenstechnik; anwendungsnahe Experimentalkurs mit Praktikum).  
 März/April 1978, Erlangen.  
 Destillieren, Rektifizieren, Absorbieren und Extrahieren (für Fortgeschrittene).  
 Mai 1978, Dortmund.  
 Planen und Auswerten von Versuchen.  
 Mai 1978, Dortmund.  
 Rechnerische Ermittlung von Stoffdaten für die Chemische Technik.  
 Nähere Auskünfte erteilt:  
 DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V., Postfach 970 146, D-6000 Frankfurt/M. 97.

## 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. 29: Biochemistry. IV + 219 pages. Bound DM 68,-.  
 Unter dem Thema «Biochemie» sind im Band 29 der Reihe Structure and Bonding vier Aufsätze zusammengefasst. W.G. Zumft bespricht die molekulare Basis der biologischen  $N_2$ -Fixation. Nitrogenase wird als ein Komplex aus zwei verschiedenen Proteinen, dem Eisenprotein und dem Molybdän-Eisenprotein, eingeführt, und das Vorkommen und die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Multiproteinkomplexes werden im folgenden eingehend diskutiert. Besonderes Gewicht wird dabei auf die Rolle der Metallionen in der Stickstofffixierung gelegt. Von J. J. R. Fraústo da Silva und R. J. P. Williams stammt der zweite Aufsatz über die Aufnahme von Elementen durch biologische Systeme. Nach einer Einführung über das Vorkommen und die Rollen verschiedener Elemente in biologischen Systemen werden einige allgemeine Gesichtspunkte der Aufnahme von chemischen Elementen erörtert. Der Hauptteil der Arbeit ist verschiedenen Aspekten gewidmet, die sich speziell bei der Aufnahme von Kationen ergeben. Der dritte Aufsatz von A. M. Cheh und J. B. Neilands behandelt die  $\delta$ -Aminolevulinat-Dehydratase.  $\delta$ -Aminolevulinat-Dehydratase ist das zweite Enzym in der Häm biosynthese. Die Autoren geben einen Überblick über die heute bekannten molekularen Eigenschaften dieses Enzyms. In einem zweiten Teil wird dann auf Aspekte eingegangen, die sich im Zusammenhang mit dem Umweltschutz ergeben. Es ist bekannt, dass die Funktion der  $\delta$ -Aminolevulinat-Dehydratase durch Bleivergiftungen unterdrückt werden kann. Der vierte Beitrag zu diesem Band über die biologische Chemie von Gold wurde von P. J. Sadler geschrieben. Es wird in diesem Aufsatz vor allem auf zwei Aspekte eingegangen: die Anwendungen von Goldverbindungen in der Chemotherapie und die Anwendung von Goldverbindungen zur Markierung von Makromolekülen und intakten Geweben als Hilfsmittel für die Röntgenkristallographie und elektronenmikroskopische Untersuchungen.

K. :Vüthrich

### Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel

Band 5: Herbizide. Herausgegeben von R. Wegler. XXI + 752 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 198,-.  
 Von den chemischen Pflanzenschutzmitteln erlebten wohl die Herbizide in den letzten Jahren den grössten Aufschwung, ent-

sprechend gross ist die Zahl neu entwickelter Präparate. Eine Neuüberarbeitung des im früheren Band 2 erschienenen Kapitels «Herbizide» war daher notwendig. Das von den gleichen Autoren (R. Wegler und L. Eue) zusammengestellte, umfangreiche Material präsentiert sich nun richtigerweise in einem separaten Band über Herbizide. Der Band enthält eine lückenlose Besprechung der einzelnen Herbizide, die nach ihrem Chemiesystem gruppiert wurden. Besondere Sorgfalt wurden der Aufführung der neuen wissenschaftlichen Literatur und der Patentsituation gewidmet. In einem getrennten Anhang (332 S.) wurde versucht, eine vollständige Übersicht über alle Patente aus den Jahren 1969 bis September 1976 zu geben. – Für den in der Forschung und Entwicklung von Herbiziden tätigen Chemiker und Naturwissenschaftler stellt dieser Band ein sehr begrüssenswertes und unentbehrliches Hilfsmittel dar.

H. Neukom

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Uran. Teil C1: Die Verbindungen. XX + 206 Seiten. Redakteure: L. Berg, R. Keim und P. Merlet. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 521,-.

Die Bearbeitung des Elementes Uran ist offenbar am Gmelin-Institut in vollem Gang. Nach dem 1936 erschienenen Hauptband, in dem auf weniger als 300 Seiten alles damals Bekannte über Uran und seine Verbindungen zusammengefasst wurde, begann kürzlich mit dem Band C3 «Doppeloxide des Urans» eine Serie von Ergänzungsbänden, die mit dem vorliegenden Band weitergeführt wird. Der Band setzt sich aus drei Kapiteln zusammen. Im ersten Kapitel wird auf einer Seite das heute Bekannte über Uran-Edelgas-Verbindungen zusammengefasst. Das zweite Kapitel «Uran und Wasserstoff» wird dominiert durch die Verbindungen  $UH_3$ , die sehr intensiv untersucht worden sind, sowohl was ihre physikalischen wie chemischen Eigenschaften betrifft. Das dritte Kapitel schliesslich bringt uns eine Vielfalt von nahezu 40 verschiedenen Oxidphasen (die verschiedenen Modifikationen einiger Verbindungen mitgezählt) des Urans. Dass hier noch diverse Fragezeichen zu setzen sind, wird durch eine relativ kritische Darstellung der Verfasser dieses Bandes betont. Über das wegen seiner Bedeutung als Kernbrennstoff sehr intensiv untersuchte  $UO_2$  soll in einem eigenen Band (C4) gesondert berichtet werden. Die Literatur ist bis Ende 1975 ausgewertet.

H. Güdel

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Borverbindungen. Teil 14: Bor-Wasserstoff-Verbindungen. X + 310 Seiten. Redakteure: K. Niedenzu et al. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 704,-.

Mit dem Band «Borverbindungen 14» wird die Reihe eröffnet, die den Bor-Wasserstoffverbindungen gewidmet ist. Einige Bor-Wasserstoff-Spezies (z. B. das Tetrahydroborat-Ion) sind bereits in andern Bänden behandelt worden. Die Moleküle und Molekülonen  $BH$  bis  $BH_5$  werden in den ersten beiden Kapiteln des vorliegenden Bandes besprochen. Dabei werden im wesentlichen spektroskopische Daten und Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen zusammengestellt. Das umfangreiche dritte Kapitel bringt eine ausführliche Datensammlung über Addukte von  $BH_3$  mit Stickstoffdonormolekülen. Organylidborane sind Gegenstand der beiden nächsten Kapitel, während der letzte Abschnitt dieses Bandes die (Halogen)hydroxyborane, bzw. -borat-Anionen behandelt. Das Schwergewicht der letzten drei Kapitel liegt auf der Zusammenstellung der präparativen Angaben. Dieser erste Band über B-H-Verbindungen, der übrigens zwei Kapitel (1 und 5) in englischer Sprache enthält, erfasst die Originalliteratur bis 1975.

A. Ludi

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Kontron Ultrazentrifugen

Kontron hat ihre neuen digitalen, vollautomatischen Ultrazentrifugen auf den Markt gebracht: die Modelle TGA 50, TGA 65 und TGA 75 mit maximalen Drehzahlen von 50000, 65000 und 75000 UpM.

Die Kontron TGA-Serie ist ein Schweizer Erzeugnis von höchster Qualität mit digital einstellbaren Programmen für

- Beschleunigung
- Bremsung
- Geschwindigkeit
- Temperaturkontrolle

Die Zentrifugen von Kontron garantieren das Maximum an Sicherheit für das Bedienungspersonal sowie auch für die zu bearbeitenden Proben.

Diese Geräte werden auf dem Gebiet der biochemischen Forschung eingesetzt, wo hohe Zentrifugalkräfte für die Trennung benötigt werden.

Es stehen drei Programme zur Verfügung: «Normal», «Zonal» und «Reorienting Gradient».

Alle Parameter werden digital an der Frontplatte angezeigt. Eine Auswahl verschiedener Rotoren stehen zur Verfügung. Rotoren anderer Hersteller können ebenfalls für die Ultrazentrifuge verwendet werden.

**Leserdienst 27**

### Der empfindlichste Differentialrefraktometer

Das Modell 902, eine Weiterentwicklung des bewährten Modells 901, wurde speziell als Detektor für Flüssigchromatographie bzw. als Durchfluss-Konzentrations-Monitor entwickelt.

Der Brechungsindex wird mit Hilfe eines Interferometers gemessen. Zwei kohärente Lichtstrahlen werden durch Proben- und Referenzküvette geführt. Der Brechungsindex der Probe respektive des Lösungsmittels beeinflussen die Länge des Strahlengangs. Der daraus entstehende Phasenunterschied zwischen Proben- und Referenzstrahl wird mit dem nachfolgenden Interferometer gemessen und in absoluten Brechungsindexeinheiten ausgeschrieben. Die Tatsache, dass der Messwert in direktem Verhältnis zu einer absoluten Grösse, der Wellenlänge des Lichtes steht, garantiert jederzeit reproduzierbare Messungen unabhängig von irgendwelcher empirischen Eichung des Gerätes. Auch beeinflusst der Brechungsindex des Lösungsmittels die Empfindlichkeit nicht, wie dies bei Geräten



mit prismatischen Küvetten oder basierend auf der kritischen Winkelmessung der Fall ist.

Der hohe optische Wirkungsgrad des Gerätes erlaubt es, die elektronische Verstärkung relativ klein zu halten, was zu einem ausgezeichneten Signal zu Rausch Verhältnis bei der höchsten kommerziell angebotenen Empfindlichkeit (bis zu  $2 \cdot 10^{-7}$  Brechungsindexeinheiten Vollausschlag) führt.

**Leserdienst 28**

### Bis zu vierfacher Lebensdauer Ihrer HPLC Säulen

ermöglichen die neuen Whatman HPLC Vorsäulen «Survival Kit». Die Proben werden gereinigt von den sich irreversibel festsetzenden Verbindungen, bevor sie die Leistungsqualität der mit Mikroteilchen gefüllten teuren Trennsäule verschlechtern. Survival Kit ist in weniger als fünf Minuten gebrauchsfertig für alle kontinuierlichen Arbeiten, das Packen erfolgt schnell, einfach und wirtschaftlich.

Eluierprobleme die durch Säulenkontamination entstehen werden verhindert.

Survival Kit kann auch als Vorsäule zur Entfernung von spezifischen Verbindungen, z. B. org. Verbindungen aus Flusswasser, oder als Adapter zum Einspritzblock für präparative Anwendungen mit der Whatman Magnum 9 Säule verwendet werden.

Das spezielle innere Profil der ZDV Verbindungen garantiert minimales Totvolumen für optimale Säulenwirksamkeit, Peak-symmetrie und kleinen Gegendruck.

Die HPLC Säule Survival Kit ist mit fünf sphärischen Packmaterialien (Pellicular packins) zur Ergänzung Ihrer Trennsäule erhältlich und enthält:

Bedienungsanleitung

Ersatzsäule

Ersatzfritten 15 Micron

Flasche mit 10 g sphärischem Packmaterial:

a) HC Pellosil b) Co: Pell PAC c) Co:

Pell ODS d) HS Pellionex SAX e) HC

Pellionex SCX

**Leserdienst 29**

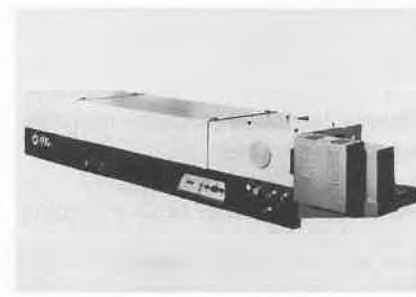
### Hochauflösender Monochromator THR

Die konkaven holographischen Gitter von *Jobin Yvon* sind weltbekannt für ihre Qualität und ihre hohe Auflösung. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass dieselbe Firma diese Gitter auch in eigenen Monochromatoren und ganzen spektralanalytischen Systemen verwendet.

Eine Neuentwicklung auf diesem Gebiet ist der computerpassende, hochauflösende Monochromator THR, mit einer Brennweite von 1500 mm und einer Blendenöffnung von  $f/12$ . Der Czerny Turner Aufbau kann im Einfach- oder Doppeldurchgang verwendet werden. Der Bereich von normalerweise 200–800 nm kann mit speziellen Gittern bis  $20 \mu$  erweitert werden.

Die Auflösung ist dank den holographischen Gittern mit 2400 Linien pro Millimeter 0,26 nm/mm bei einfachem, und 0,13 nm/mm bei doppeltem Durchgang. Spaltbreite und Spalthöhe sind natürlich stufenlos einstellbar.

Ein Schrittmotor fährt die Wellenlänge um 0,0002 nm pro Schritt vor oder zurück. Die Antriebsgeschwindigkeit ist variable zwischen 0,005 nm und 5 nm pro Minute. Für schnellen Vor- und Rücklauf kann die



Geschwindigkeit auf 320 nm pro Minute eingestellt werden.

Die Kontrolleinheit erlaubt das Vorprogrammieren eines Durchgangs und die Abspeicherung der ursprünglichen Wellenlänge. Das ganze System kann mittels eines BCD-TTL Interfaces direkt an einen Rechner angeschlossen und von diesem gesteuert werden.

Eine ganze Reihe von Zubehör, verschiedene Lampen und Detektoren sowie ein 400 Kanal optischer Analysator vervollständigen das THR System.

Leserdienst 30

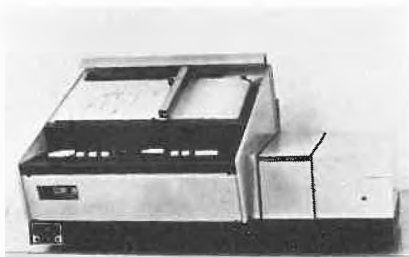
### Perkin-Elmer UV-VIS-NIR Spektrophotometer 340

UV-VIS-NIR Spektrophotometer 340 für höchste Ansprüche ist das erste computergesteuerte Doppelmonochromator-Spektrophotometer mit einem Messbereich von 190 nm–2600 nm ( $52600\text{ cm}^{-1}$ – $3800\text{ cm}^{-1}$ ) und Untergrundkompensator.

Das Herz dieses Spektrophotometers 340 ist ein Mikrocomputer, der die Geräte- und Messvorgänge steuert, überwacht und anzeigt, jedoch ist auch ein manueller Betrieb möglich.

Unter anderem steuert dieser eingebaute Computer Lichtquellen-, Filter- und Detektorwechsel, Monochromatorvorschub und zyklisches Registrieren sowie den Nullabgleich, 100% T-Abgleich, Zeitkonstante etc.

Der photometrische Bereich des Modells 340 ist in Extinktions 0–4 bzw. 0–200% T in Durchlässigkeit mit Dehnungsfaktoren der Ordinate für Schreibervollausschlag bis zum Bereich 0–0,01 E bzw. 0–1% T und in der Abszisse  $\times 0,5$  bis  $\times 20$ .



Das Spektrophotometer 340 registriert die Spektren auf einem eingebauten Formatschreiber, der exakt mit dem Monochromator-Antrieb gekoppelt ist. Durch die Wahl der Registrierparameter ist die optimale, genaue und wiederholbare Darstellung des Spektrums einstellbar. Die Spektren können in % Transmission, Extinktion oder Energie direkt aufgezeichnet werden. Die Wiederholbarkeit ist optimal.

Besondere Vorzüge des Spektrophotometers 340 sind unter anderem: Hohe Auflösung 0,15 nm, minimales Streulicht 0,0002% T bei 300 nm, Stabilität der Basislinie  $< \pm 0,001$  E im UV/VIS-Bereich und  $< \pm 0,002$  E im NIR-Bereich, digitale

Leuchtziffernanzeige der Wellenlänge, einstellbare Wellenlängenbereiche, Wellenlängen-Reproduzierbarkeit besser als  $\pm 0,2$  nm im UV/VIS-Bereich und besser als  $\pm 1$  nm im NIR-Bereich, Schreibgeschwindigkeit für ein Spektrum von 0,6 min bis 300 min wählbar in 9 Stufen, grosser, leicht zugänglicher Probenraum (H  $\times$  B  $\times$  T:  $12 \times 11 \times 25,5$  cm).

Leserdienst 31

### Zusammenarbeit zwischen Krantz Computer und Varian

Zwischen Krantz Computer GmbH & Co KG, Aachen, und Varian Data Machines, Irvine/USA, eine Tochtergesellschaft von Varian Associates Inc., ist heute eine Vereinbarung für eine *Zusammenarbeit auf dem deutschen EDV-Markt* in Kraft getreten.

Mit einem neuen Unternehmen, *Krantz Computer* genannt, beabsichtigt man eine stärkere Marktpenetration, zumal man auf den Sektoren Hard- und Software sowie Applikations-Know-how beachtliches zu bieten hat, da sich das bekannte und erfolgreiche Rechnerprogramm von Varian geradezu ideal mit der bewährten «Schlüsselfertig»-Erfahrung von Krantz ergänzt.

Dank einem *lückenlosen Produktionsprogramm* ist die Krantz Computer in der Lage, den Bedarf wissenschaftlicher, technischer und kommerzieller Anwender voll zu decken. Ausgereifte «State of the art»-Computer mit umfangreicher Peripherie und hochentwickelte Betriebs-Software sowie Applikations-Software für spezielle Anwendungen stehen ebenso zur Verfügung wie Systemspezialisten mit langjähriger Erfahrung für «schlüsselfertige Lösungen».

Das Unternehmen hat seinen *Sitz in Aachen* (Jülicher-Str. 171–175) und besitzt Büros in Aachen, Bremen, Darmstadt und München. Mit *Tasso Bellermann* als technischem Leiter (bisher Geschäftsführer der Krantz Computer GmbH & Co KG) und *Hans D. Jarnik* als kaufmännischem Leiter (bisher Verkaufsleiter von Varian Data Machines Deutschland) steht es unter der Führung bewährter Kräfte.

Die neue Firma übernimmt selbstverständlich alle Kontakte und Verpflichtungen der beiden Unternehmen. Ebenso stehen die Leistungen in den Bereichen Schulung, Service und Applikationsunterstützung der bisherigen Firmen weiterhin voll zur Verfügung.

Weitere Informationen: Leserdienst 32

### Elektronische Analysenwaagen von Sartorius

Nach der vollständig abgeschlossenen Umstellung ihrer Präzisionswaagen auf elektronische, vollautomatisch arbeitende Geräte haben die Göttinger Sartorius-Werke GmbH nun auch elektronische Analysenwaagen vorgestellt. Mit dieser neuen Mo-

dellreihe 2000 MP wurde ein letzter entscheidender Schritt zur Abkehr von der traditionellen Wägetechnik getan.

Es handelt sich dabei um drei Typen als Basis der neuen Serie: Bei den elektronischen Analysenwaagen 2002 MP 1 und 2003 MP 1 genügt ein Fingertip zur Tareierung oder Nullpunkteinstellung. Ausserhalb des elektronischen Messbereiches läuft die Gewichtsschaltung vollautomatisch; lediglich bei dem Modell 2001 MP 2 muss sie manuell erfolgen.

Bei Serien-Einwaagen (Modelle 2002 MP 1 und 2003 MP 1) verhindert man das ständige Zurücklaufen der Gewichte auf Null, indem man die Taste «Stop» drückt. Das Umschalten weiterer Gewichte wird auf diese Weise nicht blockiert.

Bei dem Modell 2003 MP 1 können mehrere Gewichtskomponenten über eine Zusatz-taste gespeichert werden. Ist das der Fall, leuchtet eine Kontrolllampe auf. Die Gesamtsumme der gespeicherten Gewichte lässt sich mit einer weiteren Taste abrufen. Der grosse elektronische Messbereich von 16 g – bei einem Wägebereich von 160 g und einer Ablesbarkeit von 0,1 mg – macht überwiegend Einwaagen ohne Gewichtsschaltung möglich. Ein Speicher, integriert in die Elektronik der Waage – nimmt automatisch jeden Tarawert auf, wenn die Tarataste betätigt wird. So kann auch jeder andere beliebige Gewichtswert gespeichert werden. Die Waage zeigt dann – vorzeichen-gerecht – nur die Abweichungen vom gespeicherten Gewicht an.

Eine elektronische Einwägehilfe, die sich beim Öffnen des Wägeraums einschaltet, verkürzt die Messfolge für die Anzeige, so dass der augenblickliche Gewichtswert immer nahezu verzögerungslos abgelesen werden kann.

Die neuen Sartorius-Analysenwaagen können alle in Verbindung mit Datenerfassungs- und Datenverarbeitungssystemen eingesetzt werden. Da sie mit anwendungsspezifisch programmierten Mikroprozessoren ausgerüstet sind, können sie auch spezielle Wägaufgaben übernehmen, so z. B. als Rezepturwaage, zur Bestimmung der spezifischen Dichte, zur Ermittlung von Trocknungsverlusten oder zur Umrechnung in andere Gewichtseinheiten.

Die Modellreihe 2000 MP wurde erstmalig auf der Interkama '77 in Düsseldorf präsentiert.

Leserdienst 33

### Neues UV-Sichtbar-Spektral-photometer von Beckman

Beckman Instruments stellt ein neues Spektralphotometer, Modell 5230, für den ultravioletten und sichtbaren Bereich vor.

Das Modell 5230 ist ein Gerät mit Einfachmonochromator, ausgestattet mit einer Hardware, die normalerweise nur wesentlich teurere Doppelmonochromatorgeräte bieten.

Das Modell 5230 bietet folgendes:

- «True ratio recording» gewährleistet höchste Genauigkeit bei quantitativen Messungen.



- Servo-Spalt garantiert konstantes Signal/Rausch-Verhältnis über den gesamten Spektralbereich.
- Festspalt bietet die Möglichkeit, bei konstanter Auflösung zu registrieren.
- Schrittmotoren für Monochromator und Schreiber garantieren höchste Genauigkeit und machen das Gerät rechnerkompatibel.
- Automatische Lampenumschaltung vom sichtbaren bis zum ultravioletten Bereich ermöglicht ununterbrochene Registrierung.
- Skalenspreizung 0,01 Ext. auf das 25 cm breite Schreiberpapier ermöglicht den

Nachweis kleinster Konzentrationen und Konzentrationsunterschiede.

- Wiederholte Registrierung erleichtert die Arbeit, wenn immer wieder über denselben Spektralbereich registriert wird. Darstellung überlagernd und seriell.

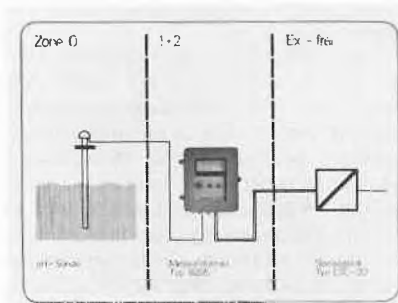
Weitere Merkmale des Modells 5230: Hohes Signal/Rausch-Verhältnis, Aufzeichnung der ersten Ableitung, vierstellige Digitalanzeige, grosser Probenraum.

Leserdienst 34

## Verfahrenstechnik

### Neuer pH/mV Zweileiter-Messumformer Typ 8265 für den Einsatz im explosionsgefährdeten Bereich

Für die industrielle pH- und Redoxmessung in explosionsgefährdeten Bereichen hat POLYMETRON einen neuen Messumformer entwickelt, der in der Gefahrzone I montiert werden darf. Die Messstromkreise sind in Schutzart (Ex) i G 5, Zone O ausgeführt (Bescheinigung der Physikalischen Technischen Bundesanstalt PTB).



Zwei symmetrisch hochohmige Eingänge, umschaltbare und verschiebbare Messbereiche mit Messspannen  $\Delta pH$  2,  $\Delta pH$  5,  $\Delta pH$  10 bzw.  $\Delta mV$  200,  $\Delta mV$  500,  $\Delta mV$  1000 erlauben ein breites Anwendungsgebiet dieses für anspruchsvolle Mess- und Regelaufgaben konzipierten Messumformers. Die Kennlinie des Ausgangsstromes kann für regeltechnische Aufgaben umgekehrt werden.

Das eingebaute Anzeigeinstrument erlaubt dank der Zweileitertechnik die Überwachung der Anspiegung sowie die Eichung der Messkette im Gefahrenbereich.

Ein robustes Silumingussgehäuse in Schutzart IP 54 schützt den Messumformer vor chemischen Einflüssen. **Leserdienst 35**

### In zwei Minuten wissen Sie Bescheid

Der Einsatz von magnetisch-induktiven Durchflussmessgeräten wird oft in Frage gestellt, wenn die Verschmutzungseigenschaft der zu messenden Medien nicht bekannt ist. Wir empfehlen daher in solchen Fällen die Messwertgeber mit Reinigungselektroden auszurüsten. Dadurch ersparen Sie sich die Kosten für den Ausbau der Messgeber besonders bei grossen Nennweiten. Mit dieser Konstruktion lassen sich die Elektroden unter Betriebsdruck herausnehmen und deren Oberflächen wirksam reinigen.

Diese Zusatzeinrichtung ist ausführbar für Geber ab Nennweite 40 in den Werkstoffen 1.4571, Hastelloy, Titan und Tantal.

Leserdienst 36

### Druckmessgeräte mit kontaktlosem Drehwinkel-Messumformer

In der modernen Technik gewinnt das Gebiet der Druckmessung zunehmend an Bedeutung; insbesondere werden im Zuge der Rationalisierung und Automatisierung immer häufiger Mess- und Regelgeräte in Steuerwarten und Leitständen zusammengefasst. Von hier wird das Betriebsgeschehen beherrscht.

Weil die Messwert-Ermittlung durch mechanische Druckmessgeräte messstellengebunden ist, müssen die Messwerte auf elektrischem Wege übermittelt werden. Diese Aufgabe übernimmt der Drehwinkel-Messumformer, der auf die Rückseite des Druckmessgerätes aufgebaut wird. Das Drehwinkel-Abgriffsystem ist mit der nach rückwärts verlängerten Zeigerwelle des mechanischen Messwerkes gekoppelt.

Der von der Druckbeaufschlagung auf das mechanische Messwerk abhängige Zeiger-

Drehwinkel wird von der Kurzschlusschleife des Messumformers berührungslos abgegriffen, wodurch sich die magnetische Kopplung zwischen Erregerwicklung und Abgriffwicklung ändert. Das in der Abgriffwicklung induzierte elektrische Ausgangssignal wird dem Endverstärker zugeführt, der die üblichen elektrischen Einheitssignale entsprechend NAMUR bzw. den VDE/VDI-Richtlinien 3515 liefert.

Die Drehwinkel-Messumformer werden angebau an Druckmessgeräte NG 100 und NG 160 mit Rohrfeder-, Plattenfeder- und Kapselfeder-Messwerk. Die lieferbaren Druckspannen reichen von 16 mbar bis 1600 bar. *Zum Schutze gegen Messstoffpulsation und Messstellenvibration werden die Druckmessgeräte mit Rohrfeder- oder Plattenfedermesswerk mit Dämpfungsflüssigkeit im Gehäuse geliefert.* Bei Messstoffpulsation allein genügt bei Rohrfeder-Druckmessgeräten der Einbau eines Zeigerwerkes mit Flüssigkeitsbremse. Durch diese Vorkehrung wird die nicht vom Druck verursachte Zeigeramplitude gedämpft.

Das Baukastensystem bietet in Form und Werkstoff die optimale Anpassung an alle Betriebsbedingungen.

Für heisse, hochviskose oder kristallisierende Messstoffe, die normalerweise den Gebrauch von Rohrfeder-Druckmessgeräten ausschliessen, werden Druckmittler in verschiedenen Bauformen und Werkstoffen angeboten als Zusatzeinrichtung. Sie werden als hydraulisches Übertragungssystem vom Hersteller untrennbar angebau.

Der Einbau einer Kontaktvorrichtung in Induktiv-, Schleich- oder Magnetspringschaltung eröffnet die Möglichkeit, direkt von der Messstelle auf nachfolgende Aggregate durch elektrische Steuerimpulse Einfluss auf den Betriebsablauf zu nehmen.

Leserdienst 37

### Neuer Prozesslinienschreiber für das Spritzgiessen

Die Wichtigkeit und Bedeutung der Erfassung und Aufzeichnung des Spritzdruckverlaufs und die sich daraus für die Praxis ergebenden Erkenntnisse und Vorteile sind seit geraumer Zeit ausreichend bekannt und stehen ausser Zweifel. Bis zum jetzigen Zeitpunkt stand einem praxisingerechten Einsatz dieser Messmethode jedoch das Fehlen dafür geschaffener, einfach zu handhabender Geräte entgegen. Dies hatte zur Folge, dass aufgrund des zu hohen Aufwandes an Technik und Kosten der Spritzdruckverlauf nicht in dem seiner Bedeutung angemessenen Umfang zur Kontrolle bzw. Steuern beim Spritzgiessen herangezogen wurde. Bei den von der Firma Dynisco laufend durchgeführten Versuchen und Demonstrationen sah sich der Hersteller von Spritzdruckaufnehmern und Steuergeräten fortwährend mit diesem Problem konfrontiert und hatte sich daher zuerst mehr oder weniger notgedrungen und für eigenen Bedarf mit dem Bau eines geeigneten Registriergerätes befasst. Aufbauend auf die im Laufe der Jahre gesammelten Erfahrungen hat nun eine systematische Weiterentwicklung stattgefunden, so dass jetzt ein Prozesslinienschreiber zur Verfügung steht, von dem behauptet werden kann, dass er sämtlichen, in der Praxis gestellten Anforderungen, sowohl in technischer als auch in preislicher Sicht, voll gerecht wird. Dieser Prozesslinienschreiber, erhältlich als elektronischer Ein- und Zweifachlinienschreiber im 19" Format oder eingebaut im tragbaren Gehäuse, ist in der Standardausführung wie folgt aufgebaut: Die Schreibbreite pro Kanal beträgt 50 mm, wobei jeder Kanal einzeln und wahlweise mit einem 2 V = oder 10 V = Signal ansteuerbar ist. Die Ansprechzeit beträgt 35 ms für Vollausschlag. Der Papiervorschub ist auf 1 mm/Sek. bzw. 5 mm/Sek. umschaltbar, eine Start/Stop Funktion hilft Leerlaufzeiten zu verhindern. Jeder Kanal verfügt über 11 frei einstellbare Bereiche, abgestuft von 0-100, 0-200, 0-400 bar, in Schritten von 200 bar bis zum max. Bereich von 0-2000 bar. Zur Auflösung des Spitzen-



wertes verfügt jeder Kanal und dessen jeweilige Bereiche über eine Nullpunktunterdrückung.

Bei dieser Einstellungsmöglichkeit wird der jeweilige Spitzenwert mit einer Auflösung von 2 bar/mm Schreibbreite wertmässig direkt ablesbar aufgezeichnet. Mit einer Markiereinrichtung lassen sich beliebig viele Einzelfunktionen im Spritzzyklus, wie z.B. Anfang/Ende Einspritzen, der Umschaltzeitpunkt Spritz- auf Nachdruck mit der Druckkurve aufzeichnen.

Die Ansteuerung kann hier, wie auch bei der Start/Stop-Funktion für den Papiervorschub manuell oder automatisch erfolgen. Zur automatischen Ansteuerung ist sowohl ein potentialfreier Öffner/Schliesser-Kontakt wie auch ein High/Low-Signal der Steuerlogik verwendbar. Das High-Signal kann zwischen 5 V = bis 24 V = liegen.

Aufgrund der im ausreichenden Masse gesammelten Erfahrungen sollte zum Schluss noch auf die wichtigsten Vorteile des Zweikanalschreibers hingewiesen werden. Das gleichzeitige Aufzeichnen von Massedruck in der Form und Hydraulikdruck im System erbringt einen im ungleichen Masse höheren Aussagewert, da sich Änderungen im Prozessverlauf durch deckungsgleiches Schreiben der beiden Parameter exakt analysieren lassen. Des weiteren können durch Verwendung eines Messstellenumschalters beliebig viele Parameter gegenseitig miteinander verglichen werden. **Leserdienst 44**

### Eur-Control's «Freenecon» für Messungen des Mahlgrades von Faserstoffsuspensionen in der Papier- und Zellstoffindustrie

Die beste Methode, repräsentative Proben einer Fasersuspension zur Mahlgrad-Messung zu erhalten, ist die direkte Entnahme



der Probe mitten aus der Stoffleitung ohne Beeinflussung des Leitungsdrucks. «Freenecon» verwendet als Inline-Mahlgradmessgerät exakt diese Methode und arbeitet

kontinuierlich, ohne Beeinflussung des Prozesses.

Dieser Inline-Transmitter von Eur-Control misst unabhängig von Druckschwankungen oder Konsistenzschwankungen in der Stoffleitung; das pneumatische bzw. elektrische Ausgangssignal des Gerätes kann als Einheitssignal direkt von herkömmlichen Reglern zur Steuerung des Mahlprozesses weiterverarbeitet werden.

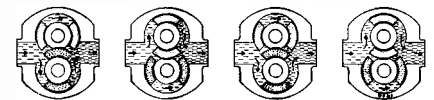
Die Installation von «Freenecon» erfordert keine zusätzlichen Rohrleitungssysteme oder Änderungen an bestehenden Systemen; die wichtigen Baugruppen des Transmitters können ohne Betriebsunterbrechung entfernt, ausgetauscht und gewartet werden.

Für weitere Auskunft: **Leserdienst 45**

### Fristam-Kreiskolbenpumpen (Kapselpumpen)

arbeiten mit niedrigen Drehzahlen produktionschonend und schaumfrei, fördern Flüssigkeiten und viskose Medien bis zu 1000 000 cP, fördern mit grosser Genauigkeit gleichbleibende Mengen, saugen 8 m WS und dementsprechend Flüssigkeiten trocken an. Für Leistungen von 0-48 000 l/h. Für Drücke bis 150 m WS. In jeder Kreiskolbenstellung Flächendichtung zwischen Saug- und Druckseite. Die Fristam-Kapselpumpen sind, da keine Berührung zwischen Kreiskolben und Gehäuse, trockenlauf-sicher, sie fördern in beiden Drehrichtungen. Normalerweise sind Saug- und Druckstutzen horizontal angeordnet, es gibt aber auch Ausführungsarten mit senkrechter Anordnung und solche, bei denen die Saug- und Druckstutzen im rechten Winkel zueinander abgehen oder parallel.

Förderprinzip:



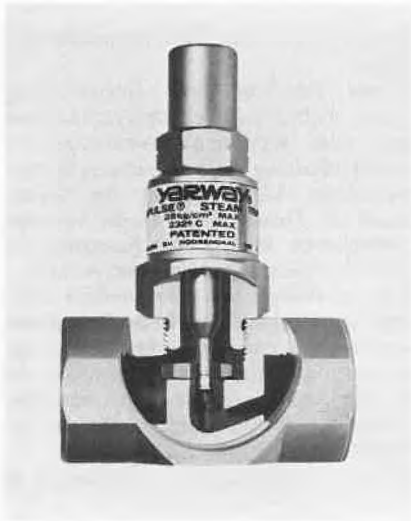
Ausführung der Kreiskolbenpumpen in «Schnellreinigungsbauart». **Leserdienst 46**

### Yarway-Impulse-Kondensatableiter senken die Betriebskosten Ihrer Dampfanlage

Die wirtschaftliche Arbeitsweise von dampf-beheizten Anlagen hängt nicht zu einem geringen Teil von der Funktionstüchtigkeit ihrer Kondensatableiter ab. Der Verlust von Frischdampf darf dabei genausowenig in Kauf genommen werden, wie ein Rückstau von Kondensat.

Mit nur einem beweglichen Teil zeichnet sich das patentierte Yarway-Impulse-Regelprinzip durch bestechende Einfachheit aus, die für eine sichere und geräuscharme Arbeitsweise und eine lange Lebensdauer garantiert.

Yarway-Impulse-Kondensatableiter sind ohne Nachregulierung in jedem Arbeits-



bereich einsetzbar und verfügen über ausgezeichnete Entlüftungseigenschaften. Bei senkrechtem Einbau sind sie frostsicher. Auch Wasserschläge können ihnen nichts anhaben. Sie sind mit Steuerteilen für periodische und kontinuierliche Kondensatregulierung mit oder ohne eingebautem Filter erhältlich. Ihr Einsatzbereich reicht bis zu einem maximalen Betriebsdruck von 320 bar. Bei Temperaturen bis 570°C und einer maximalen Leistung von 40000 kg/h. Als Anschluss können Flanschen, Gewinde oder Einschweisenden gewählt werden. Yarway-Impulse-Kondensatableiter sind korrosionsbeständig und auch besonders servicefreundlich, denn Verschleisssteile können ohne Ausbau des Gehäuses aus der Leitung ausgetauscht werden.

Leserdienst 47

### BBC-Pilotanlage für Abwasserreinigung

Industrieabwässer besitzen je nach ihrem Entstehungsprozess eine unterschiedliche Zusammensetzung. Eine geeignete Problemlösung für die Abwasseraufbereitung kann im allgemeinen erst nach Analysen im Laboratorium und darauf aufbauend durch Einsatz einer Pilotanlage ermittelt werden. Das Brown-Boveri-Verfahrens-Laboratorium in Zürich-Oerlikon verfügt über eine eigene transportable Pilotanlage mit einem kontinuierlichen Wasserdurchlauf von max. 0,5 m<sup>3</sup>/h, welche eine Untersuchung in industriellem Massstab der uns zur Verfügung gestellten Abwässer ermöglicht. Die Pilotanlage besteht aus folgenden Verfahrensstufen, welche selektiv in Betrieb gesetzt werden können:

1. Ozonisierung
2. Flockung
3. Sedimentation
4. Flotation
5. Kalkmilchaufbereitung
6. Neutralisation
7. Filtration
8. Adsorption mit Aktivkohle
9. Entfernung von ionogenen Bestandteilen durch einen Ionenaustauscher
10. Biologische Behandlung

Die Pilotanlage kann rasch in der notwendigen Verfahrensfolge betrieben werden. Je nach Schmutzbelastung und Zweck der Weiterverwendung des Wassers erfolgt die Auswahl der Verfahren. **Leserdienst 48**

### Verschleisschutz durch chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) ist ein Verfahren, bei dem ein Überzug auf der erhitzten Werkstück-Oberfläche durch chemische Reaktionen in der Gasphase abgelagert wird. Dieses Verfahren eignet sich gut für das Erzeugen dünner und dichter Überzüge auf Maschinenteilen mit komplexen Formen. Sulzer beschäftigt sich zurzeit mit der Ausarbeitung eines Abscheidungsprozesses bei tiefen Temperaturen, der für die Ablagerung von W<sub>2</sub>C (Wolframkarbid)-Überzügen auf Stahl geeignet ist. Untersucht werden vor allem die Anwendungsmöglichkeiten des neuen Verfahrens für Kleinteile aus Stahl. Die Temperatur für die Ablagerung dieser verschleissfesten Schutzschicht ist aussergewöhnlich niedrig, nämlich 350 bis 550°C. Der Überzug mit einer Dicke von 5 bis 30 µm hat eine Härte von 2300 kp/mm<sup>2</sup> (etwa zehnmal höher als un behandelter Maschinenbaustahl). Weil dieser sehr harte Überzug sich bei niedrigen Temperaturen mit glatter Oberfläche abscheiden lässt, ist er als Verschleisschutz hochbeanspruchter Präzisionsteile aus Stahl oder anderen metallischen Werkstoffen, wie Buntmetallen, geeignet. Dieses Verfahren ist eine Alternative zu thermischen Behandlungsverfahren, z.B. Einsatzhärten oder Nitrieren.

Leserdienst 49

### Neues Staubsammelgerät von Sartorius

Als Neuentwicklung stellt die Sartorius-Membranfilter GmbH das Modell HV100 vor (High-Volume-Dust-Sampler). Typenbezeichnung: SM 167 23.

Dieses neue Staubsammelgerät im Staubmess-Programm des Göttinger Unternehmens ist bestimmt zum Nachweis von Partikeln in der Aussenluft gemäss VDI-Richtlinie 2463, Bl. 2. Das HV100 dient zur Beurteilung der Immissionsbelastung, zur Kontrolle der Einhaltung von Immissionsgrenzwerten im Sinne der TA Luft und eignet sich als Bestandteil von Messstellennetzen zur Analyse der Ausbreitung und Einwirkung von partikelförmigen Luftverunreinigungen.

Das neue Sartorius-Gerät hat eine Reihe wesentlicher Vorteile:

1. Der grosse Luftdurchsatz von ca. 100 m<sup>3</sup>/h liefert auch in Gebieten mit geringer Luftverschmutzung eine ausreichende Probemenge für eine sichere physikalische und chemische Analyse.
2. Der Luftdurchsatz wird mit einer Viertelkreisdüse gemessen und kontinuierlich angezeigt.

3. Der aerodynamische Gleichrichter als Vorabscheider hat ein gutes Grobstaub-Feinstaub-Trennverhalten.
4. Mit einer programmierbaren Zeitschaltuhr lässt sich das Taktverhältnis variieren, mit dem sich das Gerät selbsttätig ein- und ausschaltet.
5. Es ist wassergeschützt.

Einsatzmöglichkeiten:

#### A. Arbeitsplatzbewertung

In diesem Zusammenhang wird u.a. das Konimeter vorgeführt, das Aussagen liefert über Form, Grösse und Anzahl von Partikeln unmittelbar nach der Staubprobenahme, ferner das Staubsammelgerät VC25, mit dem sich durch zentrale Auswertung objektive und vergleichbare Ergebnisse über die Staubverhältnisse am Arbeitsplatz erzielen lassen.

#### B. Emissionsmessung

Im Vordergrund steht dabei das Staubsammelgerät EM100 mit Nulldrucksonde. Es ermöglicht eine isokinetische Probenahme nach VDI 2066 aus strömendem Gas – ohne vorherige Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeit.

#### C. Immissionsmessung

Hier konzentriert sich das Interesse vor allem auf das neue Gerät HV100. Ausserdem wird das Aerosolphotometer S in Betrieb gezeigt.

#### D. Filterprüfung

In diesem Bereich sind das SST-Gerät und das Aerosolphotometer F zu finden, beide zusammen mit einer Klein-Filterprüfanlage. **Leserdienst 50**

### Den Dreck muss man kennen

Den Dreck muss man kennen, wenn man das richtige Reinigungsmittel wählen soll. Im Haushalt haben Sie mit der richtigen Wahl eines Spül- und Reinigungsmittels kaum Sorgen. Diese Reinigungsmittel sind für einen breiten Anwendungsbereich konzipiert. Wo sie nicht ausreichen, nimmt die Hausfrau Lappen und Bürste, wenn's gar nicht anders geht, auch harte Scheuermittel. Im Haushalt kommt es ja auch nicht so darauf an, die Hausfrau schafft es schon. Anders ist das mit der Reinigung und den dafür erforderlichen Mitteln im Labor. Der Dreck ist ein anderer und die Ansprüche, die man im Labor an die «Sauberkheit» stellen muss, haben einen anderen Stellenwert.

In sehr vielen Fällen müssen Gläser, Geräte, Bestecke und dergleichen auch dann «gereinigt» werden, wenn sie mit Bakterien infiziert oder mit radioaktiven Substanzen kontaminiert sind. Nach dem Reinigungsprozess muss alles sauber, das heisst hier auch frei von allen Kontaminationen sein. Reinigungsmittel, die solches bewirken, müssen aufgrund von Versuchen und Erfahrungen besonders zusammengesetzt sein. Universalmittel gibt es nicht.

Es kommt immer auf den Verwendungszweck an. Es kommt auch darauf an, ob diese Mittel in einer Spülmaschine oder einem Ultraschall-Bad eingesetzt oder im Handspülbecken verwendet werden. Erfahrene Spezialisten helfen Ihnen bei der Lösung Ihrer Reinigungsprobleme.

Über Spezial-Reinigungsmittel fürs Labor, ob alkalisch oder sauer, ob flüssig oder in Pulverform, unterrichten Druckschriften mit Untersuchungsberichten, die Ihnen die «deconex»-Generalvertretung gerne stellt.

Leserdienst 51

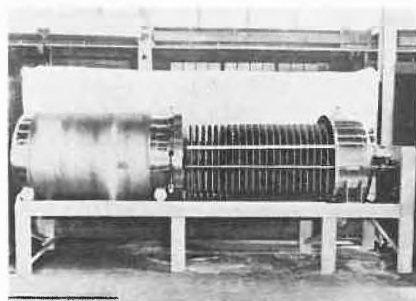
### Neue Blatt-Druckfilter von Durco

Durco Europe liefert jetzt eine Skala von Blatt-Druckfiltern in Horizontal- und Vertikalbauweise mit Filterblättern aus Draht- und Textilgewebe für Filterfeinheiten bis zu  $0,1 \mu\text{m}$

Für den Einsatz in der Lebensmittelherstellung, der Prozesschemie, der ölverarbeitenden Industrie, der Metallbearbeitung und ähnlichen Bereichen sind die Filter in nichtrostendem Stahl, Titan, Hastelloy usw. erhältlich. Spezielle Durco-Legierungen stehen zur Wahl, wenn es um die Filtrierung von Chlor und ätzenden Lösungen geht.

Die Filterreinigung erfolgt je nach Wahl durch Spülstrahl oder oszillierendes Hochdruckspülsystem, das den nassen Filterkuchen in Sekundenschnelle von den Filterplatten abspült. Die Filtertanks brauchen zur Reinigung der Filterblätter nicht geöffnet zu werden; keimfreies Arbeiten – für die Lebensmittelherstellung besonders wichtig – ist damit gewährleistet.

Für die Fälle, in denen Trockenkuchenaustrag vorgesehen ist, können die Filter mit druckluftbetätigtem Vibrator ausgerüstet werden, der den Kuchen von den Filterplatten abschüttelt. Die Filterfläche beträgt bei Trockenkuchenfiltern bis zu  $150 \text{ m}^2$ , bei Nasskuchenfiltern bis zu  $200 \text{ m}^2$ .



Offener Durco-Filtertank mit Filterplatten. Das Gehäuse ist auf Rollen verschiebbar; Anschlüsse und Ventile sind am starren Ende des Tanks angebracht und so vor Erschütterungen geschützt.

In horizontaler Bauweise sind die Filter bis 180 cm Tankdurchmesser erhältlich. Das Filtergehäuse ist auf Rollen verschiebbar;

die Filterplatten sind dadurch leicht zugänglich. Empfindliche Teile, wie Anschlüsse, Ventile und dergleichen, sind am starren Ende des Filtertanks angeordnet, so dass Beschädigungen beim Reinigen und Instandsetzen nicht zu befürchten sind.

Lieferbar sind auch Filtertanks in Vertikalbauweise mit vertikal angeordneten Filterplatten. Hoher Durchsatz bei maximaler Filtrierung ist in allen Fällen gewährleistet. Der Vertikalfiltertank VH mit horizontal angeordneten Filterplatten eignet sich besonders für die Filtrierung im Chargenbetrieb; eine zusätzliche Filterplatte im Sumpf verringert den ungefilterten Rückstand auf ein Minimum.

Ausser den Standardausführungen für halbautomatischen und handgesteuerten Betrieb liefert Durco jetzt auch ein vollautomatisches Modell, bei dem die Filtrierung, die Einstellung und die Rückspülung automatisch erfolgen und keiner Überwachung bedürfen. Sämtliche Anlagen sind auch mit Heiz- oder Kühlmantel erhältlich und werden mit den entsprechenden Durco-Pumpen und Durco-Ventilen geliefert.

Leserdienst 52

## Neue Firmenschriften

### Neue Image Broschüre der ICI Plastics Division

ICI und Kunststoffe – seit fast fünfzig Jahren schon ist beides untrennbar miteinander verbunden, und diese Verbindung verstärkt sich mit jeder neuen Erweiterung der Produktion und der Produkt-Palette. Im Geschäftsjahr 1977 gab die ICI Pläne zur Errichtung neuer Polypropylen- und PVC-Anlagen in Australien und für eine umfangreiche Erweiterung des PVC-Werks im britischen Hillhouse bekannt. Weitere Grossinvestitionen sind im Teesside-Gebiet und in Wilhelmshaven geplant.

Unter dem Titel «ICI und Kunststoffe in Europa» hat die ICI Plastics Division eine neue Image-Broschüre herausgebracht, die über die breit gefächerten Interessen der Gesellschaft auf dem Kunststoff-Sektor berichtet, über ihre Produkte und den Entwicklungsstand, den sie heute erreicht haben.

Die Broschüre erhalten Sie mit:

Leserdienst 53

### Elcema®, Hilfsstoff für die Direkttablettierung

Im Rahmen der Schriftenreihe Pigmente hat die Degussa, Frankfurt am Main, Heft 67 mit dem Titel «Elcema®, Hilfsstoff für die Direkttablettierung», herausgebracht.

Verfasser der Arbeit, die als Teil 2 der Degussa-Veröffentlichungen über Elcema erscheint, sind Prof. Dr. Engelbert Graf und Apotheker Erich Lutz. Sie gehen von den bisherigen Verfahren zur Herstellung trokenextrakthaltiger Tabletten aus und entwickeln eine Formel für das Direktpressen von Tabletten mit Hilfe von Elcema. Der Auswahl des geeignetsten Sprengmittels, den Lagerversuchen und dem Direkttablettieren von Pillenrezepturen mit einer Hand-Tablettenpresse sind die weiteren Kapitel der Arbeit gewidmet. Experimentelle Angaben und ein Literaturverzeichnis ergänzen die Ausführungen.

Anforderung mit

Leserdienst 54

## Neue Vertretungen

### Hamilton-Vertretung in der Schweiz

Das Schweizer Unternehmen Hamilton Bonaduz AG übergibt ab 1. Januar 1978 seine Inlandvertretung der Firma Hauri + Kempf AG, Grabenstrasse 8, 6300 Zug, Telefon 042 216646.

Hauri + Kempf AG hat bereits in den vergangenen Jahren bewiesen, dass sie für Beratung, Verkauf und Service der Hamilton Präzisionsinstrumente bestens gerüstet ist. Die Mitarbeiter haben sich ihre spezifischen Kenntnisse rund um Hamilton-Produkte direkt im Werk Bonaduz angeeignet.

Ab 1. Januar 1978 können Sie sich nun mit allen fachlichen und technischen Fragen direkt an die offizielle Hamilton-Vertretung in der Schweiz wenden. Sie stellt Ihnen auch gerne kostenlos den Hamilton-Gesamtkatalog zu. Bestellung mit Leserdienst 55

### Eltromatic AG übernimmt

### Vertretung der Dr. A. Kuntze Mess- und Regeltechnik Düsseldorf

Zur Erweiterung der Produktgruppe hat die Eltromatic AG, CH-8416 Flaach, die Vertretung der Dr. A. Kuntze Düsseldorf übernommen. Die Vertretung umfasst die folgenden Punkte:

Steuersysteme:

Elcon und Mycon

Messverstärker:

für pH/Redox, Leitfähigkeit  $\text{O}_2$ - $\text{Cl}_2$  – Dichte und Temperatur

Laborgeräte:

für pH/Redox, Leitfähigkeit sowie Laborschreiber Polarograph und TS 252

Elektroden:

sämtliche dazugehörigen Elektroden

Ausführliche Dokumentationen stehen zur Verfügung und können angefordert werden mit: Leserdienst 56

## Berichte, Informationen

### Einzigtages internationales Wissenschaftsforum

Es sind gerade dreissig Jahre her, dass die Stiftungsurkunde zur Ciba-Foundation unterzeichnet wurde. Es war 1947, der Zweite Weltkrieg hatte Forscher und Forschungsstätten in den verschiedenen Ländern schmerzhaft isoliert. Aus dem Antrieb, den Austausch neuer Erfahrungen über alle trennenden Grenzen hinweg zu beleben, verwirklichte die damalige Ciba die Idee eines internationalen Konferenzzentrums. Zweck der Stiftung sollte «die Förderung der internationalen Zusammenarbeit in der medizinischen und chemischen Forschung» sein. Grossbritannien wurde als Standort erwählt wegen seiner Lage zwischen Amerika und Kontinentaleuropa, und weil Englisch die moderne Wissenschaftssprache geworden war.

Das schweizerische Chemieunternehmen blieb (auch nach der Fusion) und bleibt der diskrete Mäzen, die Stiftung wahrte ihre rechtliche Unabhängigkeit. Ihr Haus im Londoner West-End, 41 Portland Place, bietet Versammlungs-, Arbeits- und Bibliotheksräume, aber auch einige Gästezimmer. An den hier organisierten Symposien nehmen in der Regel wissenschaftliche Koryphäen aller Welt, häufig auch Nobelpreisträger, teil.

Das Plenum ist hier die Gruppe: nie mehr als fünfundzwanzig Mitwirkende, die sich für zwei bis drei Tage in regelrechte Klausur zurückziehen. Kleine Zahl, intimer Rahmen, echter Dialog, nur sehr wenige ausgearbeitete Referate – dafür rege Diskussion, echte interdisziplinäre Konfrontation, Ideenflug bis an die Grenze des Wissens. Neben eigentlichen Fachthemen auch provokative Menschheitsfragen. Die Sitzungsprotokolle werden publiziert: bis jetzt sind es schon über 250 Bände. Im deutschen Sprachbereich ist vor allem «Das umstrittene Experiment: Der Mensch» bekannt geworden.

«Eine Stätte, wo Wissenschaftler sich verbinden und nicht bloss chemische Stoffe», formulierte es Lord Beveridge, einer der Gründungsmitglieder. «Die Atmosphäre der Ciba Foundation reißt einen unwiderstehlich mit: im Haus 41 Portland Place ist Wissenschaft nicht allein ein Beruf oder ein Gedankensystem, sondern eine Lebensweise», erklärte der angesehene britische Biologe Sir Alan Parkes. Und ein amerikanischer Nobelpreisträger betonte: «Themenwahl, Teilnehmerschaft, physisches Wohlbefinden und hervorragende Organisation – all dies zusammen bewirkt, dass an diesen Konferenzen wirklich gearbeitet wird. Es gibt bis jetzt nichts anderes dieser Art». IC

### Aus- und Rückwanderung der Schweizer «Köpfe» halten sich die Waage

Die vom BIGA veröffentlichten Zahlen bezüglich der Bewegungen wehrpflichtiger Aus- und Rückwanderer mit Hochschul- oder Technikumsbildung, 1967 bis 1976, zeigen, dass in 10 Jahren ein Auswanderungsüberschuss von 391 Personen entstanden ist. Bei einer Gesamt-Bewegung von mehr als 25000 Personen macht dies ungefähr 1,5% aus; die Schweiz leidet also nicht an «brain drain».

Unter den verschiedenen Berufsgruppen findet sich nur bei den Technikern eine grössere Anzahl von Rückkehrern als von Auswanderern. Demgegenüber verzeichnen die Naturwissenschaften einen «Verlust» von 40 Personen in 10 Jahren, wogegen die Bewegungen gewisser Berufe in dieser Gruppe für die Schweiz positiv ausfallen. So haben zum Beispiel 695 Chemiker das Land verlassen, während 756 in der gleichen Zeitspanne zurückkehrten. Welches auch der Beweggrund dieser Leute gewesen sein mag, ihr Land zu verlassen oder dorthin zurückzukehren, eines ist offensichtlich: die Schweiz hat immer vom Gedankenaustausch Nutzen gezogen, wobei Gedanken keine Formalitäten kennen und weder durch Zoll- noch durch andere Schranken aufgehalten werden können. IC

## Chemie-Wirtschaft

### Abflachung bei Lonza

Die zur Alusuisse-Gruppe zählende «Lonza AG», Basel, konnte in den ersten neun Monaten 1977 den Umsatz um etwa 10% erhöhen, wobei die Tochtergesellschaften in Italien und in den USA überdurchschnittlich vorankamen. In den letzten Monaten flachte das Geschäft ab, so dass Gewinn und cash flow 1977 das gute Vorjahresergebnis nicht übertreffen werden. Die Entwicklung der Sparten: Absatz bei Kunststoffen und in der Agrarchemie mengenmässig befriedigend; ungünstige Ertragsentwicklung der Chloralkali-Elektrolyse in Wilhelmshaven; erfreuliche Umsatzsteigerung der Organika, insbesondere bei Nicotinsäure und Zwischenprodukten für Pflanzenschutzmittel sowie guter Absatz von Vorprodukten für die Pharma-, Farbstoff- und Pigmentindustrie; dagegen Preisverfall bei Basischemikalien und Lösungsmitteln.

Der Bau des neuen Chemiewerkes der Lonza in Bayport/Texas nähert sich der Vollendung.

Die Muttergesellschaft «Schweizerische Aluminium AG» (Alusuisse) meldet einen um 20% höheren Konzernumsatz. Der cash flow wird 1977 über 100 Mio Fr. höher ausfallen und voraussichtlich 500 Mio Fr. erreichen. Die Kapazität der Aluminiumhütten wurde bisher zu 92% (Weltdurchschnitt 88%) genutzt gegenüber 79% im vergangenen Jahr. Die Aluminiumnachfrage ist gegenwärtig jedoch lustlos.

In Grossbritannien hat die Alusuisse von der ICI die «Weardale Lead Co» erworben, welche in der Grafschaft Durham Flussspatgruben und eine Erzaufbereitungsanlage betreibt. Das Objekt stösst an das eigene Konzessionsgebiet an und rundet die Flussspat-Lagerstätten zu einem bedeutenden Vorkommen ab. EC

### Zusammenlegung der schweizerischen Tochtergesellschaften der Vereinigte Edelstahlwerke AG (VEW), Wien

Vor einiger Zeit erfolgte in Österreich der Zusammenschluss der Unternehmen Böhler, Schöller-Bleckmann und Styria zur «Vereinigte Edelstahlwerke Aktiengesellschaft (VEW), Wien». Die österreichische Edelstahlindustrie wurde dadurch in ein Unternehmen von über 25000 Mitarbeitern zusammengefasst.

Nach der Vereinigung der Stammwerke werden nun auch die schweizerischen Verkaufsgesellschaften Gebr. Böhler & Co. AG Wallisellen, Phoenix-Stahl AG Schlieren und Styriastahl AG Zürich per 1.1.78 zusammengeführt. Geschäftsdomizil und Leitung der Verkaufsgesellschaft befinden sich in Wallisellen, unter der bisherigen Bezeichnung Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft mit Zweigstelle in Schlieren und Filiale in Genf. Dadurch wird diese Verkaufsgesellschaft zu einem führenden Vertreter der ausländischen Edelstahlindustrie auf dem schweizerischen Markt.

# Forschung, Wissenschaft

## Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Kristallwachstumskinetik\*

J. R. Bourne\*\*

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

### Abstract

This review is based upon the results of recent research, which has clarified the role played by the solvent in determining the mechanism and the kinetics of crystal growth from solution. The strength of the interaction between solid and solution ( $\Phi_{LS}$ ) is among the parameters which determine the degree of roughness and irregularity at the molecular scale of the crystal surface. A rough, diffuse interface exhibits linear kinetics, while a smooth surface grows with second order or other forms of non-linear kinetics. The growth kinetics of organic crystals from different solvents have been interpreted by means of variations in  $\Phi_{LS}$ , which influence the surface roughness and hence the kinetics. The solvent giving the greater solubility of a given solid is associated with the faster inherent growth kinetics in the few cases which have so far been studied.

### 1. Allgemeine Bemerkungen

#### 1.1 zum Gebiet

Das ganze Gebiet des Kristallwachstums lässt sich in zwei Teilgebiete aufteilen:

a) Das *langsame* Wachstum von Einkristallen mit sehr hoher Perfektion ist wichtig für die Erforschung der Eigenschaften von Materien sowie für moderne Technologien im Bereich der Elektronik, z. B. Halbleiter, Solarzellen, Materialien mit speziellen elektronischen, optischen, magnetischen oder sogar mechanischen Eigenschaften. Das Wachstum erfolgt oft bei hoher Temperatur (z. B. 1000–2500 K) aus der Dampfphase durch langsames Kondensieren oder aus der Schmelze durch langsames Abkühlen (z. B. über Wochen).

b) Ein *rasches* Wachstum von Kristallschwärmen aus der Lösung, die sog. Massenkristallisation, wie sie dem Chemiker und Chemie-Ingenieur sehr wohl bekannt ist, geschieht meistens durch Eindampfen, Abkühlen oder Ausfällen. Man denke hier z. B. an Zucker, Kochsalz, Ammoniumsulfat und viele organische Stoffe.

Die in beiden Gebieten anwendbaren Prinzipien sind die gleichen; verschieden sind aber die praktische Durchführung und die durch die Praxis gestellten Anforderungen. Z. B. unterscheiden sich die Apparaturen und die Messtechnik stark. Im vorliegenden Beitrag sollen einige gegenseitige Ergänzungen behandelt werden.

1.2 zum Inhalt dieses Beitrages, der sich mit Kristallisation aus der Lösung befasst.

#### a) Kinetik:

Wir suchen die Antwort auf die Frage: «Wie rasch wächst ein Kristall aus einem gegebenen Lösungsmittel in Abhängigkeit der Übersättigung, Temperatur und Konzentration einer Verunreinigung bei gegebenen Strömungsverhältnissen?» Und neuestens kommt der Einfluss des Lösungsmittels dazu, so dass unsere quantitative Frage lautet:

$\dot{L} = f(\Delta c; T; \text{Verunreinigung; Lösungsmittel})?$

Motivation zu dieser Frage:

1) Je grösser  $\dot{L}$  ist, desto kürzer ist die Kristallisationszeit bzw. desto kleiner das Kristallisorvolumen. Die Produktivität des Verfahrens steigt.

2) Die einzelnen Kristallflächen weisen fast immer unterschiedliche Kinetik auf. Ein gezielter Eingriff in die relative Wachstumsrate der Flächen bewirkt eine Habitusänderung und erzeugt z. B. kompakte Kristalle anstelle von Nadeln.

#### b) Morphologie:

Die Frage, hier qualitativ, lautet: «Welche Faktoren beeinflussen die Kristallqualität, d. h. Form, Aussehen (z. B. Rauheit der Oberfläche) und Reinheit (z. B. Einschlüsse von Mutterlauge)?»

Motivation:

Aussehen und Reinheit sind bei vielen Produkten der chemischen Technik von grosser Bedeutung, obwohl die wissenschaftliche Basis oft unklar ist.

Kinetik und Morphologie, obwohl offensichtlich nicht identisch, sind miteinander verknüpft. Z. B. mag eine zu hohe Übersättigung wohl die Kinetik beschleunigen, oft aber auf Kosten der Qualität infolge Keimbildung auf der Oberfläche. Andere Wechselbeziehungen zwischen Kinetik und Morphologie sollen später erläutert werden.

### 2. Kinetik des Kristallwachstums

#### 2.1 Einfluss von Hydrodynamik und Stofftransport auf die Wachstumsrate

Dem Stofftransport durch die dem Kristall anhaftende Grenzschicht wird ein Widerstand entgegengesetzt, und

\*Eingang: 8. November 1977

\*\*Prof. Dr. J. R. Bourne, Technisch-Chemisches Laboratorium ETHZ, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich

die an der Kristalloberfläche herrschende Übersättigung ( $\Delta c_i$ ) ist in der Regel viel kleiner als diejenige gegenüber der Lösung ( $\Delta c$ ). Deshalb wird die Zweischritt-Theorie [1] angewandt (Abb. 1):

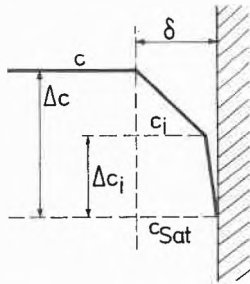


Abb. 1: Zweischritt-Theorie: Diffusion durch die Grenzschicht und Einbau in das Kristallgitter.

$$\Delta c_i = \Delta c - \frac{\dot{N}}{k_D}$$

$\dot{N}$  = Stoff-Fluss = Kristallisationsrate  
 $k_D$  = Stoffübergangskoeffizient =  $D/\delta$

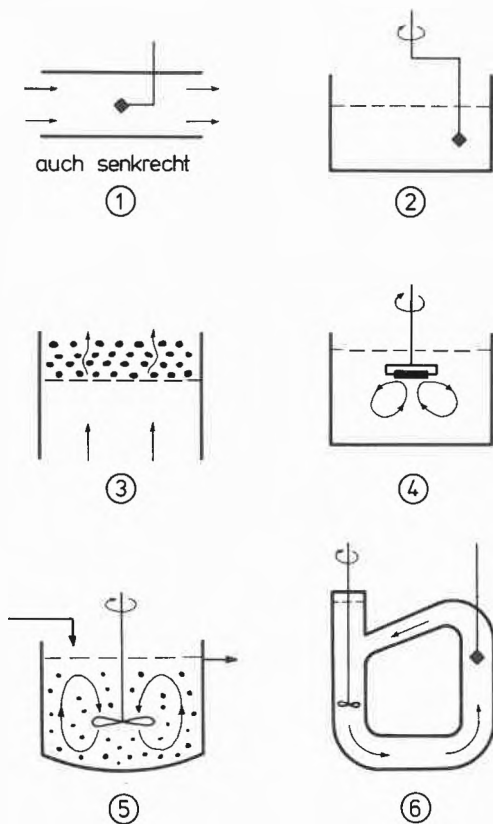


Abb. 2: Einige Anordnungen zur Messung der Kristallwachstumsrate.

- 1 Kristall im Strömungskanal mit laminarer/turbulenter Strömung [2].
- 2 Rotierender Kristall [2].
- 3 Wirbelschicht - Zustand der sog. freien Suspension [3].
- 4 Rotierende Scheibe -  $\delta$  einheitlich [4].
- 5 Rührkessel mit kontinuierlichem, stationärem Betrieb [5].
- 6 U-Rohr mit Umwälzung der Lösung.

Die Differenz zwischen  $\Delta c$  und  $\Delta c_i$  ist offensichtlich gross bei hohen Kristallisationsraten und dicken Diffusionsschichten ( $k_D = D/\delta$ ). Weil  $\delta$  von der Hydrodynamik und somit u. a. von der Anordnung, Viskosität und Strömungsgeschwindigkeit abhängt, kann die Wachstumsrate von der Apparatur beeinflusst werden, obschon sich die inhärente Oberflächenkinetik nicht ändert. So können z. B. die Wachstumsraten in einem grossen Kristallisator die entsprechenden Werte in einem Laborversuch nicht erreichen. Dies ist natürlich die normale Erscheinung bei jeder heterogenen Reaktion. Wir definieren die Kinetik also auf der Basis der Übersättigung auf der Oberfläche ( $\Delta c_i$ ). Weil nur  $\Delta c$  gemessen wird, muss  $k_D$  bekannt sein, um  $\Delta c_i$  zu berechnen. Dies verlangt eine wohldefinierte Strömung und eine empirische oder theoretische Beziehung für  $k_D$  in dieser Strömung. Einige Anordnungen sind in Abb. 2 dargestellt:

- 1) Kristall im Strömungskanal mit laminarer/turbulenter Strömung [2].
- 2) Rotierender Kristall [2].
- 3) Wirbelschicht - Zustand der sog. freien Suspension [3].
- 4) Rotierende Scheibe -  $\delta$  einheitlich [4].
- 5) Rührkessel mit kontinuierlichem, stationärem Betrieb [5].
- 6) U-Rohr mit Umwälzung der Lösung.

Der Wert des Stoffübergangskoeffizienten wird entweder über die Theorie des Stofftransportes (in Beziehung zwischen  $Sh$ ,  $Re$  und  $Sc$ ) oder über einen Auflösungsversuch erhalten. Es gelingt also, die Oberflächenkinetik zu bestimmen, d. h. das Geschehen an der Oberfläche zu quantifizieren, und zwar als  $\dot{L} = f'(\Delta c_i)$ .

Es soll noch erwähnt werden, dass manchmal mehr als zwei Schritte (Diffusion durch die Grenzschicht und Einbau in das Kristallgitter) berücksichtigt werden müssen. Bei der Auflösung und dem Wachstum einiger Kristalle wirkt auch Oberflächendiffusion mit, wie später anhand eines Beispiels gezeigt wird. Physikalisch bedeutet die Mitwirkung der Oberflächendiffusion, dass nur einige Stellen an der Oberfläche als Quellen bzw. Senken funktionieren.

## 2.2 Wachstumskinetik von Hexamethylentetramin ( $(CH_2)_6N_4$ (HMT))

Die meisten unserer Untersuchungen befassen sich mit organischen Feststoffen, d. h. mit Molekularkristallen. Abb. 3 ruft die Molekülstruktur, die Einheitszelle und die Kristallform von HMT in Erinnerung. Dieser Stoff ist bereits wohl charakterisiert, und es fällt auf, dass nur eine Kristallfläche vorkommt:  $\{110\}$ . Er ist also geeignet, um gewisse Kristallwachstumstheorien zu testen. Abb. 4 zeigt die Wachstumskinetik von HMT in wässriger Lösung, gemessen mit einem rotierenden Kristall [2], wobei der Einfluss des Stofftransportes auf die Kinetik klar ersichtlich ist.

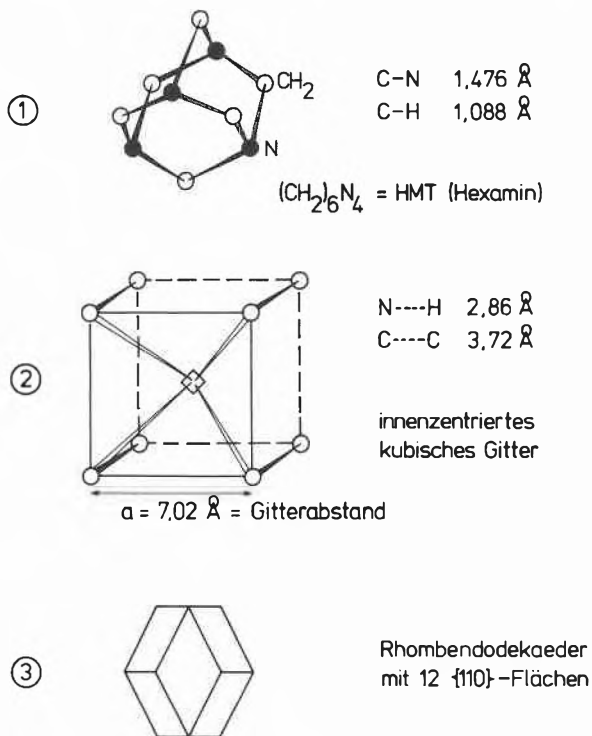


Abb. 3: Hexamethylenetetramin (HMT).

- 1 Molekülstruktur
- 2 Einheitszelle
- 3 Kristallform

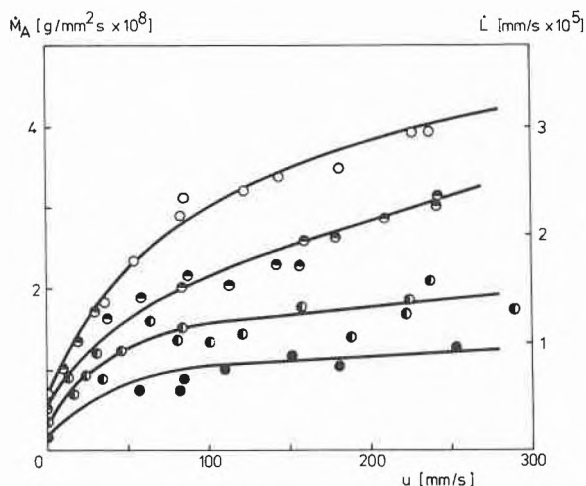


Abb. 4: Wachstumskinetik von Hexamin aus Wasser, gemessen mit rotierendem Kristall (30°C). Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Wachstumskinetik bei verschiedenen Übersättigungen.

Massenanteil:  $\Delta w =$  ● 0,0006   ● 0,001  
● 0,0017   ○ 0,002

Abb. 5 veranschaulicht die Auflösungs- und Wachstumskinetik, wobei besonders die kleinen Übersättigungen um 1 mg HMT/g Lösung oder  $\sigma = \Delta w/w_s \approx 0,5$  mg HMT/g HMT auffallen [2]. Die genaue Bestimmung solcher Übersättigungen stellt hohe Anforderungen an die Analytik. Das Bild zeigt auch den Einfluss der Diffusion; so ist bei gegebenen  $\Delta c$  und  $u$

die Auflösungsrate grösser als die Wachstumsrate. Die Messung der Temperaturabhängigkeit zeigte, dass  $E_{\text{Wachstum}} \geq E_{\text{Auflösung}} \approx E_{\text{Diffusion}}$ . Ebenfalls ersichtlich ist die lineare Kinetik der Auflösung und die kinetische Ordnung von etwas über 1 für Wachstum.

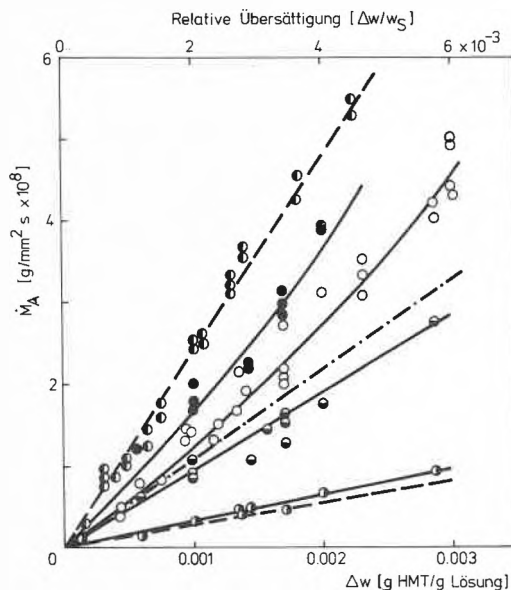


Abb. 5: Wachstums- und Auflösungskinetik von Hexamin in wässriger Lösung, gemessen mit rotierendem Kristall (30°C).  
Wachstum:  $u$  [mm/s] = ● 0   ● 30   ○ 84   ● 210  
Auflösung:  $u$  [mm/s] = --- 0   - - - 30   ● 84

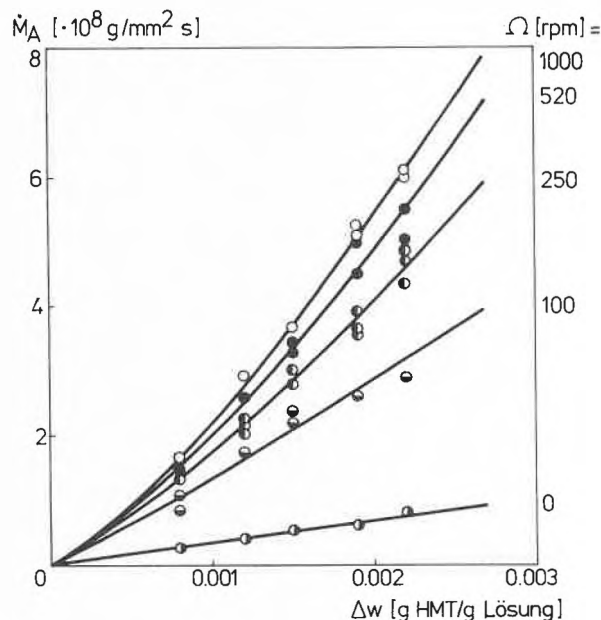


Abb. 6: Wachstumskinetik von Hexamin aus Wasser, gemessen mit rotierender Scheibe (30°C). Wachstumsrate in Abhängigkeit der Übersättigung bei verschiedenen Drehzahlen.

Abb. 6 zeigt die Wachstumskinetik gemessen mit der rotierenden Scheibe [4] und bestätigt und ergänzt die Ergebnisse in Abb. 4 und 5; man findet die gleiche Oberflächenkinetik unabhängig von Messmethode und Kristallgröße.

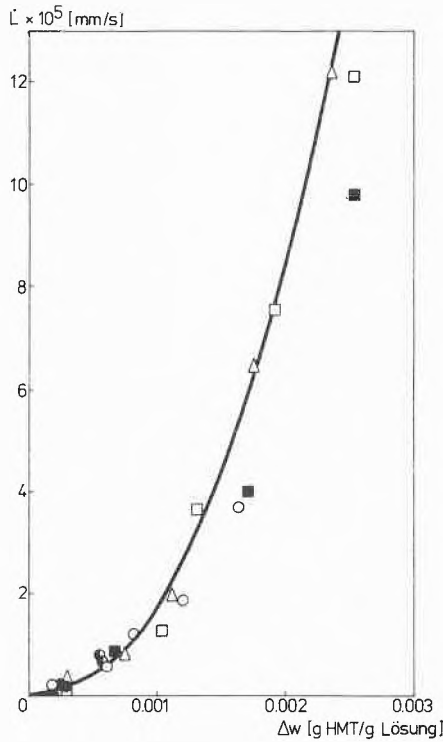


Abb.7: Wachstumskinetik von Hexamin aus Äthanol (25°C).  
 Rotierende Scheibe =  $\Delta$  Drehzahl  $\omega$   
 Wirbelschicht [mm] =  $\blacksquare$  1,0  $\square$  0,71  
 Einkristalle:  $u$  [mm/s] =  $\bullet$  4  $\circ$  6  $\bullet$  10

Aus Abb. 7 lässt sich trotz unterschiedlicher gemessener Kinetik eine einheitliche Oberflächenkinetik berechnen [6]. Auffallend ist die ausgesprochene Nicht-linearität und die kinetische Ordnung von etwas  $> 2$  aus Äthanol.

Abb.8 vergleicht die Oberflächenkinetik aus Dampfphase und aus zwei Lösungsmitteln [7]. Dabei ergeben sich gewisse Fragen:

- a) Warum ist die Kinetik aus  $H_2O$  linear und die aus  $C_2H_5OH$  stark nicht-linear?
- b) Warum ist das Kristallwachstum schneller aus  $C_2H_5OH$  als aus der Dampfphase, aber langsamer als aus  $H_2O$ ?

Die Abklärung dieser Fragen verlangt Verständnis für die Theorie des Kristallwachstums. Die Motivation für den Praktiker, sich mit dieser Theorie auseinanderzusetzen, ist, dass bei den sehr mässigen Übersättigungen, die mit hoher Kristallqualität vereinbar sind, einige Kristalle ausserordentlich langsam wachsen. Die Ergebnisse aus Abb.8 sind ein Hinweis, dass sich dieser Engpass durch geeignete Wahl des Lösungsmittels überwinden lässt.

### 3. Oberflächenrauheit und ihr Einfluss auf die Wachstumskinetik

#### 3.1 Oberflächenrauheit und Kristallwachstum

Der Begriff «Oberflächenrauheit» bezieht sich auf Ordnung und Konfiguration einer Oberfläche auf mole-

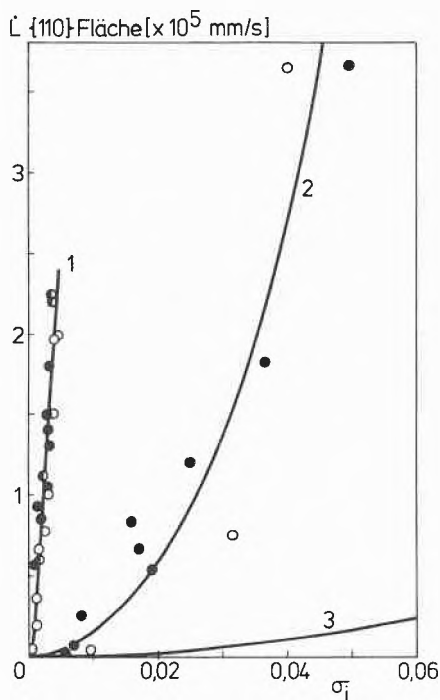


Abb.8: Vergleich der Wachstumskinetik von Hexamin aus der Dampfphase sowie aus Wasser und Äthanol.

- 1 Wässrige Lösung
- 2 Äthanol
- 3 Dampfphase

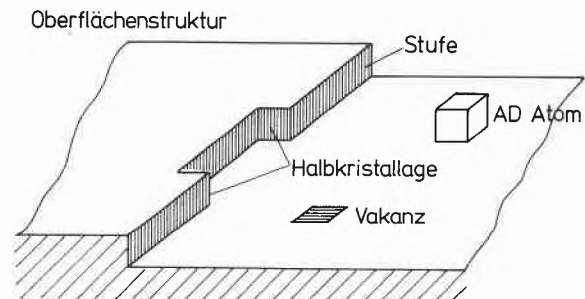
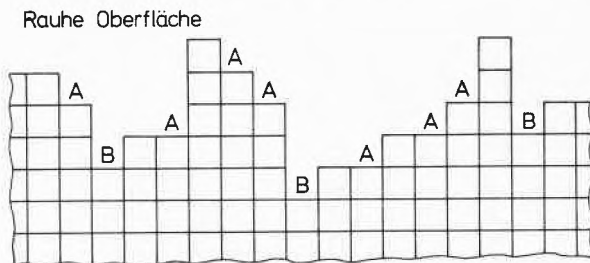


Abb.9: Oberflächenrauheit und Oberflächenstruktur.

kularer Ebene. Er wird am besten durch folgende vereinfachte Vorstellung erläutert (Abb. 9) [8].

Eine raue Oberfläche weist eine unregelmässige Struktur und ein unregelmässiges Profil auf; die konfigurationsentropie liegt weit über derjenigen einer glatten Oberfläche. Viele Wachstumsstellen – vor allem Halbkristallagen (kink sites) – sind vorhanden. So bildet sich z. B. in der zweidimensionalen Darstellung von Abb. 9 ein neu eintretendes Molekül an den Stellen A und B eine bzw. zwei laterale Bindungen mit dem Gitter; A und B entsprechen in drei Dimensionen einer Stufe bzw. einer Halbkristallage.

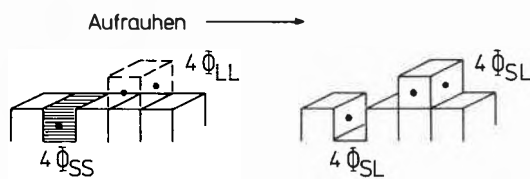
Eine glatte Oberfläche hingegen weist grosse Abstände zwischen den Stufen (steps) auf. Ein durch die Diffusionsschicht eintretendes Molekül muss in der Regel über die Oberfläche wandern (Oberflächendiffusion), bevor es eine Stufe oder eine Halbkristallage erreicht hat und leicht in das Gitter eingebaut werden kann. Es wird sich herausstellen, dass die Wachstumsrate wesentlich geringer ist als auf einer rauhen Oberfläche, und zwar gerade weil die Dichte der potentiellen Wachstumsstellen viel geringer ist.

### 3.2 Bestimmung der Oberflächenrauheit

Das Aufrauen einer ursprünglich glatten Oberfläche bis zur Erreichung einer Gleichgewichtsform kann thermodynamisch beschrieben werden. Die Konfiguration der Oberfläche, welche die freie Enthalpie minimiert, wird bestimmt und die Änderung der potentiellen Energie pro Feststoff/Flüssigkeits-Bindung, gegeben durch:

$$\epsilon = 1/2 (\Phi_{LL} + \Phi_{SS}) - \Phi_{SL}$$

erscheint als Parameter der Energie und der Entropie der Oberfläche (Abb. 10).



$$\Delta[E_{Pot}] = 4\Phi_{LL} + 4\Phi_{SS} - 8\Phi_{SL} \text{ für 2 Blöcke}$$

$$\Delta[E_{Pot} \text{ pro SL-Bindung}] = \epsilon = 1/2 (\Phi_{LL} + \Phi_{SS}) - \Phi_{SL}$$

$$\alpha = 4\epsilon/kT$$

Abb. 10: Aufrauen einer glatten Oberfläche.

Weil die statistisch mechanische Formulierung des Aufrauens zu nicht-linearen Beziehungen zwischen  $\alpha$ , definiert als Energieänderung pro Block:

$$\alpha = 4\epsilon/kT$$

und der Konfiguration jeder Schicht an der Oberfläche führt, ist eine Monte Carlo-Simulation sehr wertvoll. Einige Ergebnisse werden in Abb. 11a–11c [10] gezeigt:

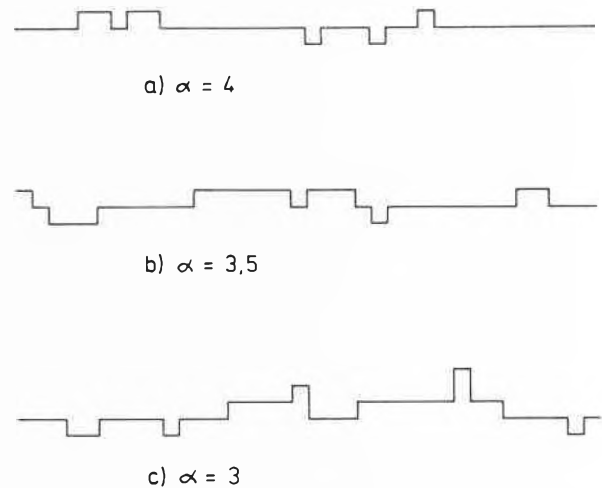


Abb. 11: Schnitte durch Oberflächen in der Nähe des Aufrauens bei verschiedenen  $\alpha$ -Werten.

- a)  $\alpha = 4$ : Wenige Unregelmässigkeiten vorhanden, Höhe bzw. Tiefe der Unebenheiten betragen 1 Moleküldurchmesser.
- b)  $\alpha = 3,5$ : Wesentlich rauher, obwohl Höhe und Tiefe unverändert.
- c)  $\alpha = 3$ : Sehr rau und grössere Unebenheiten.

Die Umwandlung einer glatten in eine raue Oberfläche ist also durch den  $\alpha$ -Faktor (surface entropy factor) charakterisiert und findet über einen verhältnismässig engen Bereich von  $\alpha$ -Werten statt.

### 3.3 Oberflächenrauheit und Wachstumskinetik

Die Monte-Carlo-Simulation erlaubt nicht nur die Berechnung des Gleichgewichtszustandes, sondern auch der Auflösungs- und Wachstumskinetik. Die allgemeine Form der Ergebnisse ist in Abb. 12 dargestellt [10, 11].

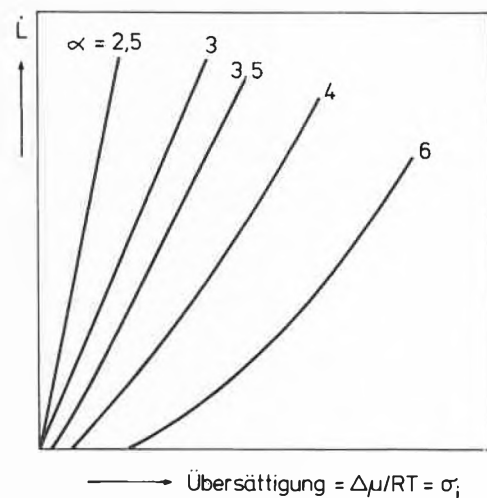


Abb. 12: Allgemeine Form der Kinetik in Abhängigkeit von  $\alpha$ .

Auf einer glatten Oberfläche ( $\alpha > 3,2$ ) weisen die Achsenabschnitte auf eine Energiebarriere für die Oberflächenkeimbildung hin. Infolge des grossen Abstandes zwischen solchen Stellen tritt die Oberflächendiffusion

in Erscheinung und trägt zum gesamten Wachstumsmechanismus bei. Die entstehenden Diffusionsfelder – senkrecht zur Oberfläche für Diffusion durch die Grenzschicht und waagrecht für Diffusion über die Oberfläche – können gekoppelt werden [12]. Die Kinetik ist ausgesprochen nicht-linear. Bei hohem  $\alpha$ -Faktor gilt der Mechanismus eines spiralartigen Wachstums gemäss Burton, Cabrera und Frank (BCF), wobei Fehlstellen (dislocations) die notwendigen Halbkristallagen zur Verfügung stellen. Die Kinetik geht bei steigender Übersättigung von 2. Ordnung in 1. Ordnung über.

Auf einer rauhen Oberfläche sind viele Halbkristallagen vorhanden. Hier findet bevorzugt das Kristallwachstum statt, da ein eintretendes Molekül mit dem Kristallgitter mehr Bindungen als an fast jeder anderen Stelle eingehen kann. Dazu ist die Änderung der potentiellen Energie kleiner als auf einer glatten Oberfläche. Im Grenzfall kann jedes eintretende Molekül direkt in das Gitter eingebaut werden. Die Notwendigkeit einer Oberflächendiffusion sowie eine Energiebarriere zur Bildung eines Keimes auf der Oberfläche entfallen. Die Kinetik ist linear und wahrscheinlich sind Diffusion durch die Grenzschicht und Einbau in das Kristallgitter in Serie zu schalten.

Für die Interpretation von Abb. 8 liegt jetzt ein Hinweis vor, dass die HMT-Oberflächen unterschiedliche Wachstumskinetik aufweisen, da sich die Rauheiten stark unterscheiden.

### 3.4 Bestimmung des $\alpha$ -Faktors

Die Definition von  $\alpha$  in den Computersimulationen lautet:

$$\alpha = \frac{4\varepsilon}{kT} = \frac{2(\Phi_{SS} + \Phi_{LL}) - 4\Phi_{SL}}{kT}$$

Für ein Einstoffsystem (Kristallisation aus der Schmelze und aus der Dampfphase) können Enthalpie und Entropie der Phasenumwandlung [9] eingeführt werden:

$$\alpha = \xi \frac{\Delta H}{RT} = \xi \frac{\Delta S}{R}$$

Für Lösungen [9, 13] können auch Formulierungen mit thermodynamischen Änderungen sowie:

$$\alpha = 4\gamma/RT$$

$\gamma$  = Oberflächenspannung zwischen Kristall und gesättigter Lösung

angewandt werden.

Für Kristallisation aus der Schmelze hat  $\alpha$  einen bestimmten Wert; für Kristallisation aus der Dampfphase hingegen kann die Temperatur über den Druck geändert werden, so dass verschiedene  $\alpha$ -Werte resultieren [14].

Für Kristallwachstum eines gegebenen Stoffes aus Lösungen, wo das Lösungsmittel zur Auswahl steht, können  $T$ ,  $\Phi_{LL}$  und vor allem  $\Phi_{SL}$  verändert werden. Mit steigender Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem ( $\Phi_{SL}$ ) sinkt  $\alpha$ . Fällt der Wert unter 3.2, so findet ein starkes Aufrauen der Oberfläche statt. Dies hätte einen markanten Anstieg der Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei gegebener Übersättigung auf der Oberfläche zur Folge. Hingegen führen positive Abweichungen von der thermodynamischen Idealität in einer Lösung zu höheren  $\alpha$ -Werten und verlangsamen das Wachstum.

Diese allgemeinen Überlegungen führen zum Schluss, dass ein Lösungsmittel, das das Gelöste stark solvatisiert, nicht nur eine hohe Löslichkeit (praktischer Vorteil: konzentrierte Lösung und wenig Lösungsmittel), sondern auch rasches Kristallwachstum gewährleistet. Dabei ist zu bemerken, dass keine Aussage über Morphologie und Qualität der Kristalle gemacht wurde.

### 3.5 Wachstumskinetik von HMT aus verschiedenen Lösungsmitteln

Tabelle 1 zeigt einige Eigenschaften von HMT-Lösungen [7, 13, 15]. Wasser erlaubt eine starke Solvatisierung, wobei praktisch alle 4 N-Atome von HMT Wasserstoffbrücken mit Wasser eingehen. HMT passt sehr gut in die Wasserstruktur und verstärkt sie sogar. Dies erklärt die exotherme Auflösung, die hohe Löslichkeit ( $\gamma$  HMT = 0,27 in gesättigter Lösung) und die tiefe Oberflächenspannung. Die Oberfläche der Kristalle ist rau, mit vielen Wachstumsstellen und raschem Wachstum. Oberflächendiffusion spielt keine Rolle beim Wachstum; dieses erfolgt z. T. durch direkte Integration und z. T. durch Oberflächenkeimbildung, welcher fast kein Widerstand durch Oberflächenspannung entgegensteht, sowie durch laterales Wachstum der gebildeten Inseln [15]. Der Vorgang auf der Oberfläche (Wachstum) und die Diffusion durch die Grenzschicht finden in Serie statt [2, 4].

In der chemischen Technik kommen oft gemischte Lösungsmittel vor. Eine Zugabe von Aceton (17,2

Tabelle 1: Wachstum von Hexamin aus verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel		Wasser	Äthanol	Wasser/Aceton (17,2 mol-%)
Löslichkeit	[mol-%] HMT	10	1,1	7,8
Lösungswärme	[kcal/mol] HMT	- 3	3,8	- 2,2
Aktivitätskoeffizient von HMT in gesättigter Lösung		0,27	2,6	0,38
Oberflächenspannung	[dyn/cm]	0,3	17,7	-
Beobachtetes Wachstumsgesetz		fast linear	BCF, viel langsamer als in H <sub>2</sub> O	fast linear, etwas langsamer als in H <sub>2</sub> O
$\alpha$ -Faktor		ca. 1	5,3	1,8

Für Wachstum aus Dampfphase betragen Oberflächenspannung und  $\alpha$ -Faktor 85 dyn/cm bzw. 25.

mol-%) bewirkt eine gewisse Schwächung der HMT/Wasser-Wechselwirkung und eine Erhöhung des  $\alpha$ -Faktors. Trotzdem bleibt die HMT-Oberfläche rau (Abb. 13) und das Wachstum wird nur leicht gebremst [16].

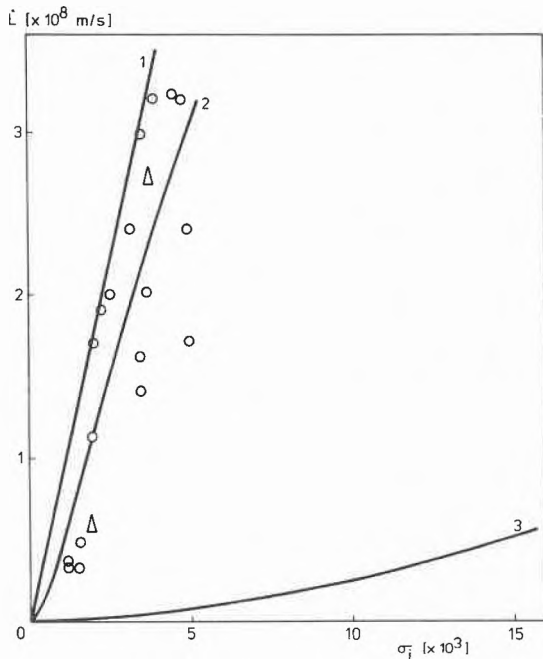


Abb. 13: Wachstumskinetik aus einer Aceton/Wasser-Lösung.

- 1 Kinetik aus Wasser
- 2 Kinetik aus Wasser/Aceton-Lösung
- 3 Kinetik aus Äthanol

Erst bei reinem Äthanol wird die Oberfläche glatt und die Wachstumskinetik wesentlich langsamer und stark nicht-linear. Dazu ist festzuhalten, dass Oberflächendiffusion im Transport der eintretenden Moleküle zur Halbkristallage mitwirkt. Durch Betrachtung des HMT-Moleküls in verschiedenen Lagen, vor allem während der Diffusion in der Grenzschicht, der Adsorption auf der Oberfläche, der Oberflächendiffusion und der Integration an einer Halbkristallage, sowie durch Berechnungen der verschiedenen Energieänderungen gelang es zu zeigen, dass die Volumen- und Oberflächendifusionsfelder gekoppelt sind und dass die mittlere Diffusionsstrecke auf HMT in Anwesenheit einer gesättigten äthanolischen Lösung 8mal den Gitterabstand beträgt. Dies ist zu vergleichen mit 20mal beim Wachstum aus der Dampfphase und mit fast Null beim Wachstum aus einer wässrigen Lösung. Der  $\alpha$ -Faktor für Wachstum aus der Dampfphase weist auf eine sehr glatte Oberfläche mit wenigen Wachstumsstellen hin. Die BCF-Theorie beschreibt das Wachstum aus Äthanol am besten [6, 15].

Morphologische Untersuchungen von wachsendem HMT sind ebenfalls durchgeführt worden [17] und bestätigen und ergänzen die kinetischen Studien, indem ein Zusammenhang zwischen Oberflächendiffusion und

Rauheit einer Oberfläche, die den Einschluss von Mutterlauge begünstigt, gefunden wurde.

### 3.6 Anwendungen auf andere Stoffe

Die Vollständigkeit unserer Kenntnisse über die Eigenschaften von HMT erlaubten einen eingehenden Vergleich zwischen der Theorie der Oberflächenrauheit und kinetischen Messungen. Auch Paraffin  $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$  wurde aufgrund der BCF-Theorie intensiv untersucht [18]. Seine Moleküle sind stark anisotrop; trotzdem ergibt sich mit einem Schätzwert der mittleren Oberflächenspannung  $\alpha = 6,2$  gute Übereinstimmung mit der gemessenen BCF-Kinetik. Paraffin  $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ , ebenfalls aus Petroläther, weist einen  $\alpha$ -Wert von 3,6 und einen Wachstumsmechanismus über Oberflächenkeimbildung (birth and spread) auf [13]. Succrose hat einen  $\alpha$ -Faktor von 4,0 und zeigt BCF-Kinetik, wenn als Lösungsmittel Wasser verwendet wird [13]. Das System Adipinsäure/Wasser hat einen  $\alpha$ -Wert von 2,8 und eine lineare Wachstumskinetik.  $\beta$ -Glycerintristearat und -Tripalmitat wachsen schneller aus  $\text{CCl}_4$  als aus Glycerintrioléat [19] (Abb. 14). Schätzwerte von  $\alpha$  für Tristearat über die Oberflächenspannung betragen 2,8 aus  $\text{CCl}_4$  und 4,5 aus Trioléat. Die relative Kinetik steht in Übereinstimmung mit der Oberflächenrauheit.

## 4. Schlussbemerkungen

Die Wahl des Lösungsmittels zur Kristallisation einer organischen Verbindung wurde bisher oft so getroffen, dass eine hohe Löslichkeit erreicht werden konnte. Theoretische und experimentelle Untersuchungen aus der letzten Zeit zeigen, dass mit solchen Lösungsmitteln auch die Oberflächenkinetik des Kristallwachstums beschleunigt wird. Mittels des  $\alpha$ -Faktors, der die

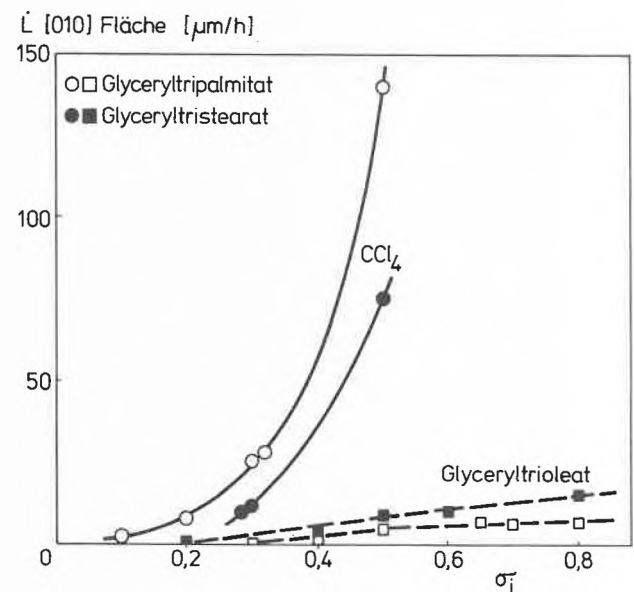


Abb. 14: Wachstumskinetik von zwei Triglyceriden aus zwei Lösungsmitteln.

Oberflächenrauheit charakterisiert, lässt sich entscheiden, ob bei einer Kristallisation aus der Schmelze, der Dampfphase oder der Lösung, die Kinetik rasch und linear oder langsam und nicht-linear sein wird.

### Symbolverzeichnis

$c$	Konzentration eines Gelösten
$\Delta c$	Übersättigung = Konzentration in der Lösung – Sättigungswert
$\Delta c_i$	Übersättigung an der Oberfläche = Konzentration in der Lösung an der Oberfläche – Sättigungswert
$D$	Diffusionskoeffizient
$E$	Aktivierungsenergie
$\Delta H$	Schmelz- oder Verdampfungswärme
$k$	Botzmannsche Konstante
$k_D$	Stoffübergangskoeffizient
$\dot{L}$	Lineare Flächenwachstumsrate
$\dot{N}$	Stofffluss = Kristallisations- oder Auflösungsrate
$\Delta S$	Schmelz- oder Verdampfungsentropie
$T$	Absolute Temperatur
$w$	Massenanteil eines Gelösten in einer Lösung
$w_S$	Wert von $w$ im Sättigungszustand
$w_i$	Wert von $w$ an der Oberfläche
$\alpha$	Faktor für die Oberflächenentropie
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\delta$	Dicke der Diffusionsschicht
$\epsilon$	Änderung der potentiellen Energie pro Feststoff/Flüssigkeits-Bindung
$\zeta$	Kristallographischer Faktor [9]
$\sigma$	Übersättigung = $\Delta w/w_S$ (vgl. $\Delta c$ )
$\sigma_i$	Übersättigung an der Oberfläche = $\Delta w_i/w_S$ (vgl. $\Delta c_i$ )
$-\Phi$	Potentielle Energie einer Bindung im Blockmodell (LL, SL und SS beziehen sich auf Wechselwirkungen zwischen den Flüssig-Flüssig-, Fest-Flüssig- und Fest-Fest-Blöcken).

### Literatur

- 1 G. Matz: «Kristallisation: Grundlagen und Technik», Kapitel III.2. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- 2 P. Bomio, J. R. Bourne und R. J. Davey: *J. Cryst. Growth* 30 (1975) 77.
- 3 M. Olbrecht: Dissertation ETHZ No. 5367, Zürich 1974.
- 4 J. R. Bourne, R. J. Davey, H. Gros und K. Hungerbühler: *J. Cryst. Growth* 34 (1976) 221.
- 5 S. Aeschbach: Dissertation ETHZ No. 5769, Zürich 1976; A. Rütli: Dissertation ETHZ No. 5686, Zürich 1976.
- 6 J. R. Bourne und R. J. Davey: *J. Cryst. Growth* 34 (1976) 230.
- 7 J. R. Bourne und R. J. Davey: "Solvent effects in the growth of hexamethylene tetramine crystals". Proceedings of Symposium "Industrial Crystallization", ed. J. W. Mullin, Plenum Press, New York 1976.
- 8 D. Elwell und H. J. Scheel: "Crystal Growth from High-Temperature Solution", Kapitel 4. Academic Press, London 1975.
- 9 P. Bennema und G. H. Gilmer: "Kinetics of Crystal Growth" in "Crystal Growth: An Introduction", ed. P. Hartmann, North Holland, Amsterdam 1973.
- 10 G. H. Gilmer und P. Bennema: *J. Cryst. Growth* 13 (1972) 148.
- 11 G. H. Gilmer: *J. Cryst. Growth* 35 (1976) 15.
- 12 G. H. Gilmer, R. Ghez und N. Cabrera: *J. Cryst. Growth* 8 (1971) 79; R. Janssen, P. Bennema und J. Carside: *J. Cryst. Growth* 29 (1975) 342.
- 13 J. R. Bourne und R. J. Davey: *J. Cryst. Growth* 36 (1976) 278.
- 14 K. A. Jackson und C. E. Miller: *J. Cryst. Growth* 40 (1977) 169.
- 15 J. R. Bourne und R. J. Davey: *J. Cryst. Growth* 36 (1976) 287.
- 16 J. R. Bourne, R. J. Davey und J. McCulloch: "The growth kinetics of hexamethylene tetramine crystals from a water-acetone solution". *Chem. Engng. Sci.*; to be published.
- 17 J. R. Bourne und R. J. Davey: *J. Cryst. Growth* 39 (1977) 267.
- 18 R. Boistelle und A. Donssoulin: *J. Cryst. Growth* 33 (1976) 335.
- 19 W. Skoda und M. van den Tempel: *J. Cryst. Growth* 1 (1967) 207.

## 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.

### $C_{12}B_2Cu_2F_8H_{32}S_4O_7$ : A Versatile Redox Catalyst Isolated from Autoxidized $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ in Dimethylsulfoxide \*

Harald Gampp and Andreas D. Zuberbühler \*\*  
Institute of Inorganic Chemistry, University of Basel

#### Abstract

The autoxidation product of  $Cu(CH_3CN)_4BF_4$  in dimethylsulfoxide (DMSO) could be isolated as solid  $Cu_2(O)(DMSO)_4$  (dioxane)  $(BF_4)_2$ ,  $C_{12}B_2Cu_2F_8H_{32}S_4O_7$ . The catalytic activity of this product on the oxidation of 2,6-dimethylphenol (1), benzoin (2), and 3,5-di-t-butylcatechol (3) by molecular oxygen was studied. As oxidation products poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (1a),

benzil (2a), and 3,5-di-t-butyl-o-benzoquinone (3a) were isolated in good yields.

The oxidation of organic substrates catalysed by cuprous chloride in pyridine not only has been claimed as a model system for various oxygenases but also has received interest as a synthetic method in organic chemistry [1–4]. However, attempts to isolate the catalytic species have failed so far and yielded inactive cupric oxide only [3].

\* Received November 17, 1977

\*\* PD. Dr. A. D. Zuberbühler, Institut für Anorganische Chemie, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel

In the course of our studies on the autoxidation of Cu(I) in DMSO [5] it turned out that this reaction results in the formation of a versatile redox catalyst. Here we report on the isolation of the active species as a solid and its catalytic action on the oxidation of 2,6-dimethylphenol (**1**), benzoin (**2**), and 3,5-di-*t*-butylcatechol (**3**) with dioxygen to give poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (**1a**), benzil (**2a**), and 3,5-di-*t*-butyl-*o*-benzoquinone (**3a**), respectively.

The solid catalyst can be precipitated from freshly autoxidized solutions of  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  [6] in DMSO by a 5–10 fold excess of benzene, chloroform, diethylether, or dioxane. It is filtered off and dried under vacuum.

The catalytic oxidation is achieved by adding Cu(I) (a) or the solid catalyst (b) to a solution of the substrate in DMSO. Alternatively, substrate may be added to solutions of autoxidized Cu(I) (c). In every run 1 mmol substrate and 0.2 mmol copper in 10 ml purified DMSO [5] are reacted. The course of the reaction is measured in a gas volumeter under pure  $\text{O}_2$  at 25°C and atmospheric pressure. The two components are mixed as soon as thermal equilibrium is obtained in the reaction vessel. When no more  $\text{O}_2$  is consumed, the catalyst is deactivated with 1 ml concentrated HCl and 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . The products of the reaction were isolated either by extraction with chloroform or by directly filtering off the precipitate. The yields of all the products are near 70% after recrystallization. They were identified by comparison with authentic samples (**1a**, **2a**) or by IR, NMR, and melting point (**3a** [7]).

Simple cupric salts like the sulfate, chloride, or the nitrate showed no activity. Adding an excess of imidazole as an additional ligand to the reaction mixture also completely inhibits the oxidation.

The kinetics of the  $\text{O}_2$  consumption depend on the method and substrate used. In every case equimolar amounts of dioxygen and substrate are needed, however (see Table 1).

Table 1: Molar ratio of dioxygen consumed to substrate initially present.

substrate	method (a)	(b)	(c)
2,6-dimethylphenol	0.92 (21) <sup>1</sup>	0.53 (19) <sup>2</sup>	0.92 (30)
	0.20 ( 2)	0.05 ( 2)	0.21 ( 2)
benzoin	0.96 (20)	0.97 (12)	0.98 ( 5)
	0.91 ( 1)	0.57 ( 1)	0.89 ( 1)
di- <i>t</i> -butylcatechol	0.99 (20)	0.94 (22)	0.95 (24)
	0.45 ( 1)	0.55 ( 3)	0.42 ( 3)

<sup>1</sup> Reaction time in hours.

<sup>2</sup> Interrupted before end of reaction.

In method (a) after a rapid initial reaction the rate of oxygen uptake decreases monotonously. With methods (b) or (c) an induction period, the length of which increases among others with the age of the oxidized copper species, is observed for the substrates **1** and **2**

(see Fig. 1). At the same time the maximum rate of gas uptake decreases. As shown in Fig. 2 with substrate **3** no induction period is obtained. Actually, after an initial rapid reaction, the extent of which depends on the method chosen, an almost constant rate of  $\text{O}_2$  uptake follows for several hours.

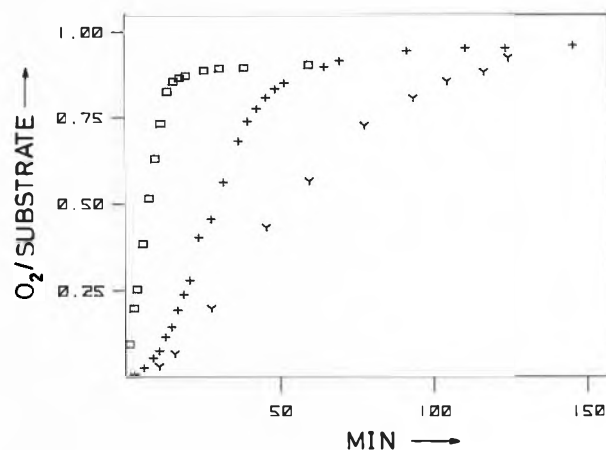


Fig. 1: Copper catalysed oxidation of benzoin with molecular oxygen.  $\square$ : method (a), Y: method (b), +: method (c) (freshly autoxidized copper solution).

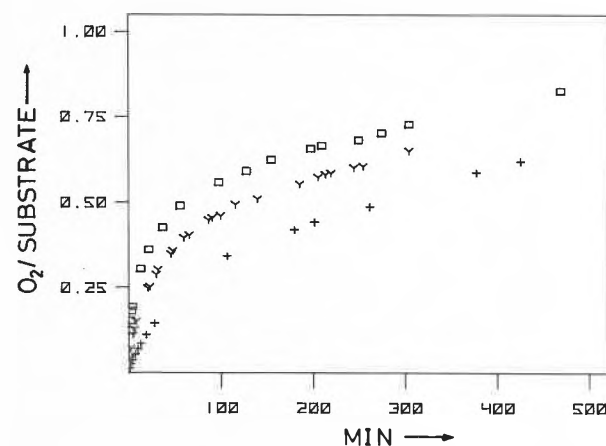


Fig. 2: Copper catalysed oxidation of 3,5-di-*t*-butylcatechol with molecular oxygen.  $\square$ : method (a), Y: method (b), +: method (c) (autoxidized copper solution 5 days old).

The differences between **3** and the other substrates is further made evident by another phenomenon. Each substrate molecule loses two electrons upon the oxidation. Together with the fact that one molecule of substrate requires one molecule of  $\text{O}_2$  this means that dioxygen is reduced to the state of peroxide. Hydrogen peroxide is formed during the autoxidation of Cu(I) in DMSO but is not stable in these solutions and reacts further with the solvent to give dimethylsulfone [8]. In the case of **1** and **2** 70–80% of the expected amount of sulfone are actually found by gas chromatography. With **3** neither sulfone nor peroxide could be identified in the reaction mixture (the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was tested with catalase,  $\text{DMSO}:\text{H}_2\text{O} = 0.05$ , in aqueous borate at pH 8).

The colour of the solid catalyst changes slowly from brown to green upon standing, concomitantly the catalytic activity is lost. Stability, composition and activity of the solid depend on the apolar solvent used for precipitation. The catalyst obtained with chloroform decomposes after several hours, with dioxane the product is stable for several days. The catalyst obtained from a 0.8 M Cu(I) solution was isolated and identified by several methods.

IR (KBr): 1060 cm<sup>-1</sup> (vst., br., ν<sub>SO</sub> and ν<sub>BF</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, Cu(II) was reduced with NaCN): 3.8 ppm (s, dioxane), 2.75 ppm (s, DMSO) (standard: sodium 3-trimethylsilyl-propanesulfonate). Integral corresponds to dioxane: DMSO = 1:3.3.

Analysis: C<sub>12</sub>B<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>8</sub>H<sub>32</sub>S<sub>4</sub>O<sub>7</sub> [10]

Calc. C 20.1 H 4.5 S 17.9 N 0.0 Cu 17.7%

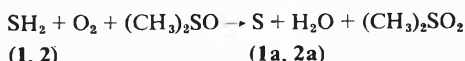
Found C 19.9 H 4.6 S 18.1 N 0.0 Cu 17.7%

The elemental analysis corresponds to Cu<sub>2</sub>O(DMSO)<sub>4</sub> (dioxane)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

The solid catalyst is active not only in DMSO but also in pyridine it promotes the oxidative coupling of **1** to yield the polymer **1a**. In pyridine, too, an induction period is observed, in contrast to results with the catalyst obtained directly from cuprous chloride in pyridine [4].

Our results show the autoxidation product of Cu(I) in DMSO to be a versatile redox catalyst. In spite of many similarities its properties are significantly different from those of the CuCl-pyridine-system. One main point is the possibility to isolate the active species [3, 4]. The analysis suggests a dimeric, probably oxo bridged cupric complex in accordance with the strongly reduced EPR activity of autoxidized Cu(I) solutions

[5]. Aprotic solvents seem to be the only requirement for catalytic activity whereas additional strongly basic ligands like pyridine are no must. For substrates **1** and **2** the redox stoichiometry is described by:



according to that of mixed function oxidases.

The significance of the system described here as a synthetic tool in organic chemistry and as model for enzymatic reactions is studied further.

This work was supported by the Swiss National Science Foundation (Project No. 2.477-0.75).

### References

- 1 T. Kametani, Y. Satoh, M. Takemura, Y. Ohta, M. Ihara and K. Fukumoto: *Heterocycles* 5 (1976) 175.
- 2 J. Tsuji and H. Takayanagi: *Tetrahedron Lett.* (1976) 1365.
- 3 C. E. Kramer, R. Davies, R. B. Davis and R. W. Slaven: *JCS Chem. Comm.* (1975) 606.
- 4 H. Finkbeiner, A. S. Hay, H. S. Blanchard and G. F. Endres: *J. Org. Chem.* 31 (1966) 549.
- 5 G. Rainoni and A. D. Zuberbühler: *Chimia* 28 (1974) 67.
- 6 Ger. Pat. No. 1 230 025 cited from *Chem. Abstracts* 66 (1967) 46487e.
- 7 A. Rieker, W. Rundel and H. Kessler: *Z. Naturforsch.* 24b (1969) 547.
- 8 H. Gampp and A. D. Zuberbühler: to be published.
- 9 I. C. Gunsalus, H. E. Conrad and P. W. Trudgil in T. E. King, H. S. Mason and M. Morrison (Eds.): *Oxidases and Related Redox Systems*. Wiley, New York 1965, 417.
- 10 Presence of copper prevents determination of O. Copper was determined complexometrically.

## Vortragsreferate

### Chemische Gesellschaft Zürich

July 5, 1977

#### Paul Karrer Lecture

#### The Discovery of Nature's Biosynthetic Pathways\*

By Alan R. Battersby, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge, BC2 1EW, U.K.

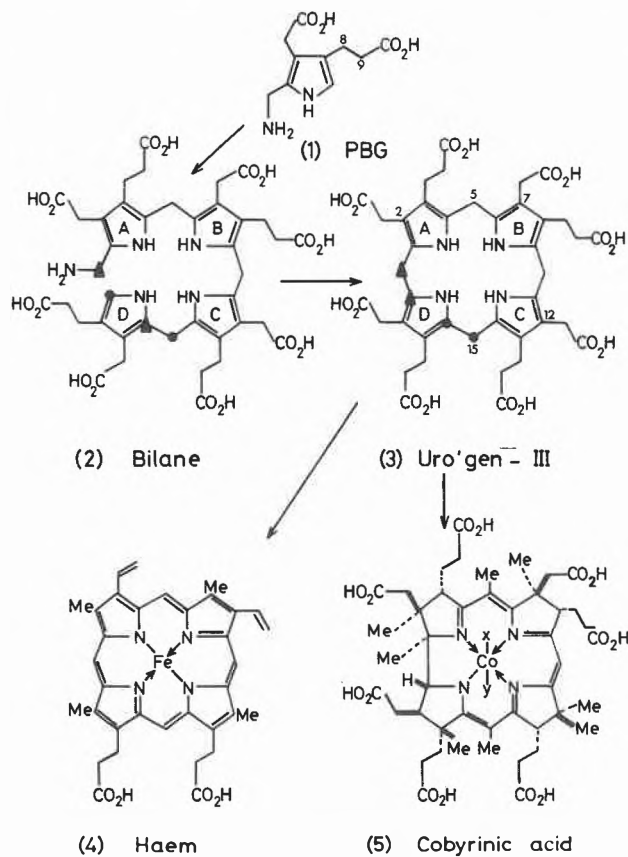
The vitally important natural porphyrins, chlorins and corrins (e.g. haem, the cytochromes, vitamin B<sub>12</sub>) are all derived in living systems from uroporphyrinogen-III (3), normally abbreviated to uro'gen-III. This macrocycle is formed by the action of the enzyme complex deaminase-cosynthetase on porphobilinogen, PBG (1). It is a most intriguing process because straightforward combination of four PBG units would lead to an isomer of (3) in which the acetic and propionic residues *alternate* around the macrocycle; this isomer is called type-I. In uro'gen-III (3), however, two propionic groups on rings C and D occupy *adjacent* positions on the periphery of the large ring. Thus, living systems have developed over evolutionary time a highly specific way to produce

the *unexpected* isomer. The problem is to discover how Nature achieves this remarkable rearrangement.

The question of "What happens?" was answered by doubly labelling PBG with <sup>13</sup>C and studying the enzymic conversion of this material, diluted with unlabelled PBG, into uro'gen-III (3). The results showed that rings A, B, and C of (3) are built from intact PBG units whereas the PBG residue forming ring D has undergone rearrangement which is intramolecular with respect to that unit; the rearranging carbon appears at C-15.

The problem of *when* this single rearrangement occurs in the assembly process was studied in several mutually reinforcing ways and the key experiments involved synthesis of the bilane (2). One sample was doubly labelled with <sup>13</sup>C, at 90 atom % enrichment, at the circles and a second sample was similarly labelled at the triangles. When these samples (after dilution with unlabelled bilane [2]) were treated with deaminase-cosynthetase, the porphyrinogens produced contained 80% of uro'gen-III (3) whereas non-enzymic ring closure occurred *without rearrangement* and produced essentially pure type-I isomer. Moreover, the uro'gen-III (3) produced enzymically in each case was studied by n.m.r.; both samples were found to have undergone *intramolecular rearrangement* to bond the two pairs of labelled atoms together as illustrated.

\* The full text of the lecture will appear in *Experientia*.



The long-standing biosynthetic problem is thus solved and it is now clear that living systems use the simplest route to the ubiquitous type-III systems. It involves straightforward head-to-tail assembly of four PBG units followed by intramolecular rearrangement of the bilane (2), possibly in enzyme-bound form, to yield uro'gen-III (3).

One important modification of (3) is the conversion of the propionic groups on rings A and B into vinyl groups ready for building haem (4). By suitable experiments based on stereo-specific labelling at C-8 and C-9 of (1), the complete absolute stereochemistry of the overall process was shown to be *anti*. This matches the biochemical formation of the vinyl group in isopentenyl pyrophosphate from mevalonate.

A second extensive and marvellous modification of uro'gen-III (3) is its conversion by way of coobyric acid (5) into vitamin B<sub>12</sub>. About eleven main steps are required to reach (5), including seven C-methylations, so an enormous number of sequences is possible. Current effort is concentrated on the isolation of biosynthetic intermediates between (3) and (5) and several new pigments have been isolated in a collaborative effort with Professor V. Bykhovskiy's group in Moscow. One of these new pigments has been shown to be identical with sirohydrochlorin, isolated earlier by Kamin, Siegel et al as the metal-free form of the prosthetic group from sulphite reducing bacteria; its structure was partly determined at that time. A further study of sirohydrochlorin and its derivatives leads to an isobacteriochlorin structure for sirohydrochlorin produced by C-methylation at C-2 and C-7 of uro'gen-III (3). However, the preference for this structure over an alternative with the C-methyl groups at C-7 and C-12 currently depends on a biogenetic argument.

This isolation of sirohydrochlorin from a vitamin B<sub>12</sub>-producing organism opens up the early part of the pathway to the vitamin and there is preliminary evidence that the next C-methylation occurs at C-5; further studies are in progress on this and other problems.

The areas covered in this lecture reveal wonderful evolutionary connections among Nature's macrocyclic pigments and future work is sure to fill out the present fascinating pattern.

Summarized by the author

**Chemische Gesellschaft Fribourg**

25. Oktober 1977

Prof. Dr. G. Geier (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich)

**Säure-Base-Katalyse: Protonen- und Methylquecksilber-Komplexe**

Für das Verständnis der Reaktionen, die durch Brönsted-Säuren oder -Basen katalysiert werden, ist es unerlässlich, Kinetik und Mechanismen der Elementarprozesse bei Protonenübertragungen zwischen Katalysator und Substrat zu kennen. Abb. 1 zeigt das allgemeine Reaktionsschema für die Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen Säure-Base-Paaren in wässriger Lösung.

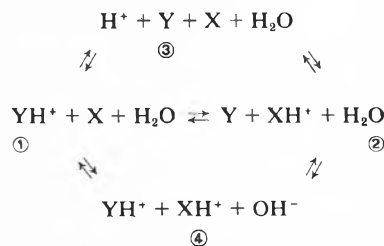


Abb. 1: Reaktionsschema für die Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen Säure-Base-Paaren in wässriger Lösung.

Je nach Versuchsbedingungen kommt neben der direkten H<sup>+</sup>-Übertragung zwischen X und Y, ① ⇌ ②, auch die Protolyse, ① ⇌ ③ ⇌ ②, und Hydrolyse, ① ⇌ ④ ⇌ ②, ins Spiel. Von Eigen und Mitarbeitern wurden in den sechziger Jahren H<sup>+</sup>-Übertragungen zwischen verschiedenartigen X und Y detailliert untersucht [1]. Die chemischen Relaxationsmethoden eröffneten die Möglichkeit, die Art der Reaktivitäts-Stabilitäts-Relationen (log k vs. ΔpK) über sehr grosse Bereiche der Geschwindigkeitskonstanten k und Aciditätskonstanten K von HX resp. HY zu ermitteln. Es stellte sich heraus, dass lineare log k-ΔpK-Relationen mit konstanten Brönsted-Koeffizienten α nur in sehr begrenzten Geschwindigkeitsbereichen erhalten werden. Im allgemeinen variieren die α-Werte für ein gegebenes Y kontinuierlich zwischen 0 und 1. Die Art der α-Variation ist ein charakteristisches Merkmal für den Typus der H<sup>+</sup>-Übertragung. Beispielsweise findet man für X und Y, welche gute H<sup>+</sup>-Brückenbildner sind, jeweils scharfe Übergänge des α-Wertes zwischen 0 und 1 innerhalb eines engen ΔpK-Bereichs. Die Protonenübertragung ist dann auch im isergonischen Bereich nahezu diffusionskontrolliert.

Während man heute über Elementarschritte bei der Katalyse durch Brönsted-Säuren sehr umfassend orientiert ist, liegen vergleichsweise erst wenige systematische Studien zur Aufklärung von Elementarprozessen bei den nicht minder wichtigen Metallkomplex-Katalysen vor. Insbesondere sind empirische Relationen zwischen thermodynamischen und kinetischen Grössen nur innerhalb kleiner Geschwindigkeitsbereiche ermittelt worden. Das Methylquecksilber hat sich als äusserst interessant erwiesen, als es uns ermöglichte, erstmals Metallionen-Übertragungsreaktionen zwischen X und Y über mehrere Grössenordnungsbereiche zu studieren. Damit konnten Einblicke gewonnen werden in Elementarprozesse, die für das Verständnis von Hg(II)-katalysierten Reaktionen wesentlich sind. Für jeweils gegebenes Y und eine Reihe verschiedener Liganden X konnten Bereiche experimentell erfasst werden, die über 5 Zehnerpotenzen in k [M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>] und 10 Einheiten in Δlog K ≡ log K<sub>CH<sub>3</sub>HgX</sub> - log K<sub>CH<sub>3</sub>HgY</sub> (K<sub>CH<sub>3</sub>HgX</sub> = [CH<sub>3</sub>HgX]/[CH<sub>3</sub>Hg][X]) überstreichen.

Die CH<sub>3</sub>Hg(II)-Übertragung kann auf verschiedenen Wegen erfolgen (Abb. 2). Als wichtig hat sich der assoziative Zwischenzustand  $\ddagger$  erwiesen, indem CH<sub>3</sub>Hg(II) durch koordinative Er-

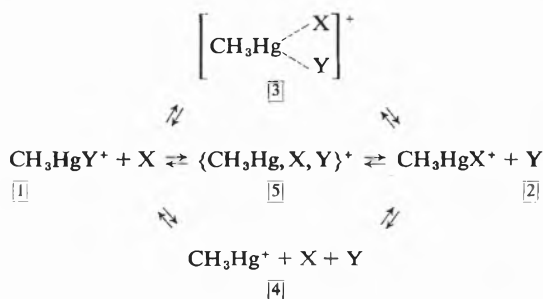


Abb. 2: Reaktionsschema für die  $\text{CH}_3\text{Hg(II)}$ -Übertragung zwischen zwei verschiedenen  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Komplex-Paaren in wässriger Lösung

weiterung eine Brücke zwischen X und Y bildet. Ein dissoziativer Mechanismus, Zustand [5], konnte ausgeschlossen werden. Je nach Versuchsbedingungen kann aber auch der Weg über das  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ -Aquoion als Zwischenprodukt (4) Bedeutung erlangen. Im Prinzip können die Reaktionen [4]  $\rightleftharpoons$  [1] und [4]  $\rightleftharpoons$  [2] auch separat untersucht werden. Es hat sich dabei gezeigt, dass der  $\text{H}_2\text{O}$ -Ersatz durch X resp. Y durchwegs diffusionskontrolliert erfolgt. Bei der direkten  $\text{CH}_3\text{Hg(II)}$ -Übertragung [1]  $\rightleftharpoons$  [3]  $\rightleftharpoons$  [2] treten individuelle Merkmale von X und Y zum Vorschein, die im Rahmen von  $\log k - \Delta \log K$ -Diagrammen zweckmässig dargestellt werden können. Für  $\text{Y} = \text{OH}^-$  und X = variable Liganden (Halogenide, Amine, Pyridine, Phosphine, Thiolate, Thioketone u. a.) sind die  $\text{CH}_3\text{Hg(II)}$ -Übertragungen diffusionskontrolliert, wenn  $|\Delta \log K| \geq 5$ . Auch im Bereich  $\Delta \log K \approx 0$  sind die Austauschreaktionen erstaunlich schnell ( $k_{132}$  und  $k_{231}$  ca.  $10^7 - 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), nämlich nur ca. 100 mal langsamer als die Maximalgeschwindigkeit. Noch schneller sind die Übertragungsreaktionen für  $\text{Y} = \text{Thioketone}$  und Thiolate mit variablen X. Selbst im isergonischen Bereich entsprechen die Geschwindigkeitskonstanten diffusionskontrollierten Reaktionen, und der Übergang von  $\alpha$  zwischen 0 und 1 ist sehr scharf. Dies ist überraschend, weil Protonübertragungen zwischen S-Liganden erheblich langsamer sind.  $\text{CH}_3\text{Hg(II)}$ -Übertragungen sind die schnellsten Metallionen-Transport-Reaktionen – obwohl die  $\text{Hg(II)}$ -Ligand-Bindungen typisch kovalent sind.

Die Bedeutung derartiger Reaktivitäts-Stabilitäts-Beziehungen liegt u. a. darin, dass es nun möglich ist, die Dynamik von Elementarschritten bei der Katalyse durch  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -Komplexe vorherzusagen.  $\text{CH}_3\text{Hg(II)}$ -Katalysen können erwartet werden in Reaktionssystemen, wo allgemeine Säure-Base-Katalyse auftritt. Die Besonderheit liegt natürlich darin, dass die Koordinationscharakteristik des Protons resp.  $\text{CH}_3\text{Hg(II)}$  ganz anders ist. Das Proton ist eine harte Säure, während  $\text{CH}_3\text{Hg(II)}$  ein typisch weiches Zentrum darstellt [2].

Autoreferat

#### Literatur

- 1 M. Eigen: *Angew. Chemie* 75 (1963) 489.
- 2 G. Geier und I. W. Erni: *Chimia* 27 (1973) 635;  
I. W. Erni: *Diss. ETH* 6023 (1977).

### Chemische Gesellschaft Fribourg

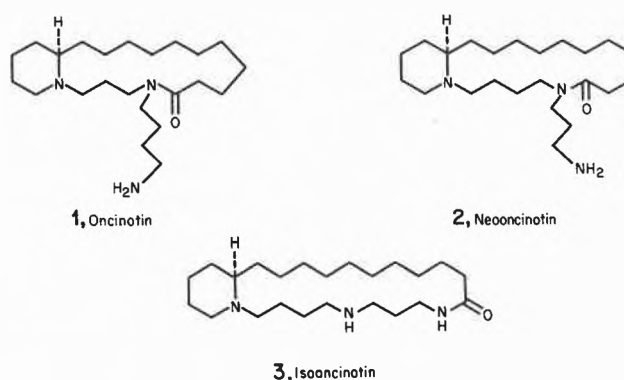
8. November 1977

Prof. Dr. Manfred Hesse (Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich)

#### Die Zip-Reaktion: Eine neue Methode zur Synthese macrocyclischer Polyaminolactame [1]\*

Im Jahre 1968 wurde die erste Arbeit und 1974 die ausführliche Mitteilung über Alkaloide aus *Oncinotis nitida* Benth. (*Apoynaceae*) publiziert [2, 3]. Aus der Stammrinde der Pflanze wur-

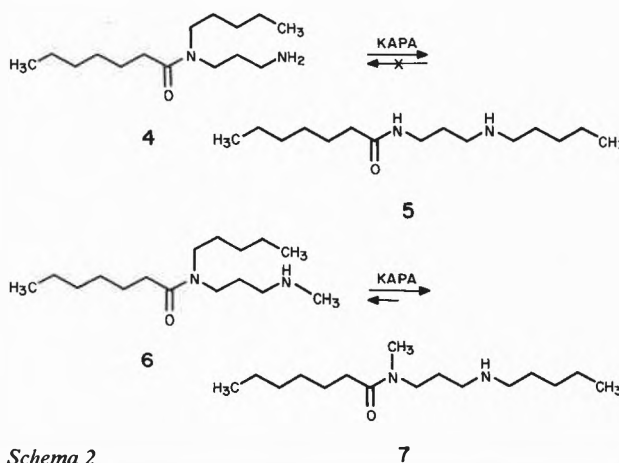
\* Auszugsweise auch vorgetragen von U. Kramer an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern, 8. 10. 77.



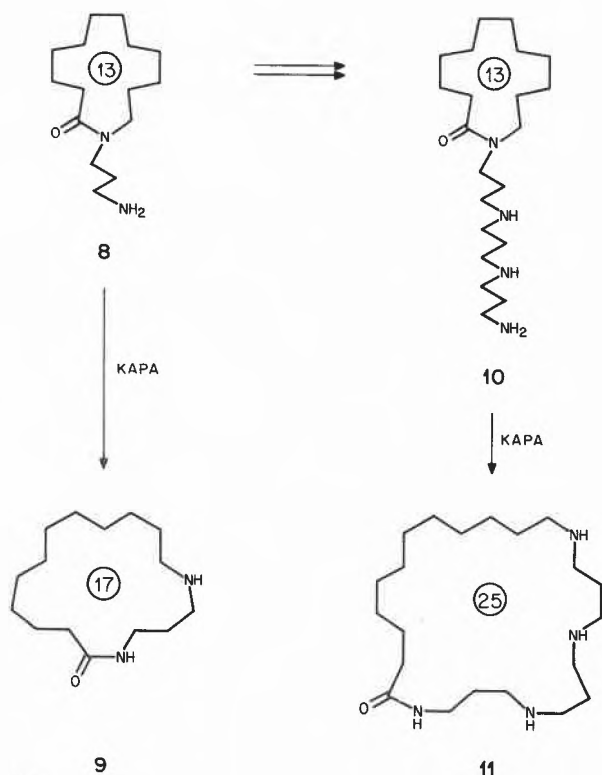
Schema 1: Spermidin-Alkaloide aus *Oncinotis nitida* Benth.

den die drei Hauptalkaloide Oncinotin (1), Neoocinotin (2) und Isoocinotin (3) isoliert, die als basische Komponente die Spermidineinheit enthalten. Während sich 3 mit üblichen Methoden aus dem Rohalkaloidgemisch leicht abtrennen liess, konnten 1 und 2 nicht separiert werden. Die Behandlung des natürlichen Gemisches von 1/2 (Verhältnis ca. 7 : 3) mit Kalium-t-butanolat in abs. Toluol führte nach Chromatographie zu reinem 1 und 3; 2 war unter den basischen Reaktionsbedingungen vollständig in 3 umgewandelt worden, während 1 sich als stabil erwies [3]. Ausgehend von dieser Isomerisierungsreaktion wurde versucht, ihre Allgemeingültigkeit zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde das Verhalten von N-(3-Aminopropyl)-hexansäurepentylamid (4) untersucht. Die Synthese von 4 gelingt durch Behandlung von Hexansäurepentylamid mit Acrylnitril in Gegenwart von Base. Das dabei entstandene Nitril liefert bei der katalytischen Hydrierung 4. Letzteres wird in quantitativer Ausbeute in Gegenwart von KAPA (Kalium-3-aminopropylamid in 1,3-Diaminopropan) bei 20° / 3 Min. zu 5 isomerisiert. Eine Rückreaktion findet unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht statt. Wird jedoch in 4 die primäre Aminogruppe alkyliert, so liegt das korrespondierende Isomerisierungsprodukt mit dem Edukt im Gleichgewicht vor. So wird z. B. in KAPA das Verhältnis der beiden N-Methylverbindungen 6 und 7 zu ca. 1 : 9 gefunden. Wird anstelle von 6 die entsprechende N-Trideuteriomethyl-Verbindung in die Reaktion eingesetzt, so findet kein D-Austausch statt, vgl. dazu [4].

Die Anwendung der oben beschriebenen Reaktion auf Lactame führt zu Ringerweiterungen. So wird das 13 gliedrige 1-(3-Aminopropyl)tridecan-3-on (8) in 94% Ausbeute durch KAPA in das 17 gliedrige Aminolactam 9 überführt. Die Ringerweiterung tritt auch dann ein, wenn zwei oder mehr Ringerweiterungseinheiten miteinander verknüpft als N-Lactamsubstituent den Reaktionsbedingungen unterworfen werden. Für diesen Fall, der eine repetierende Ringerweiterung beinhaltet und mit der Arbeits-



Schema 2



Schema 3

weise eines Reissverschlusses (engl. «zip») vergleichbar ist, schlagen wir die Bezeichnung «Zip-Reaktion» vor. In Schema 3 ist das Beispiel der Ringerweiterung des 13-gliedrigen **10** zum 25-gliedrigen **11** (Ausbeute 84%) angeführt. Über weitere Ringerweiterungseinheiten vgl. [5]. – Zum Mechanismus dieser Reaktionen vgl. [1, 6].

Autoreferat

#### Literaturverzeichnis

- 1 A. Guggisberg, U. Kramer, E. Stephanou, B. Dabrowski, R. Charubala, Chr. Heidelberger, M. Hesse und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.
- 2 M. M. Badawi, A. Guggisberg, P. van den Broek, M. Hesse und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1813.
- 3 A. Guggisberg, M. M. Badawi, M. Hesse und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 414.
- 4 R. Schleckler und D. Seebach: *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1459.
- 5 U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.
- 6 U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse und H. Schmid: *Angew. Chemie* 89 (1977) 899.

### Berner Chemische Gesellschaft

16. November 1977

F. W. Wehrli (Varian AG, NMR Applikationslaboratorium, 6300 Zug)

#### Strukturaufklärung organischer Verbindungen mittels $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Obschon das Potential der magnetischen Resonanz von Kohlenstoff-13 bereits vor zwanzig Jahren erkannt wurde, als *Lauterbur* und *Holm* erstmals Experimente an Isotopomeren in natürlicher Häufigkeit durchführten, bedurfte es vorerst der Beseitigung zahlreicher instrumenteller Hindernisse, bevor die Methode zum Routineinstrument des organischen Chemikers wurde. Heute stehen weltweit über 800 Geräte im Einsatz und von einer Sättigung des Bedarfs kann noch nicht die Rede sein.

Die besonderen Stärken der Methode liegen auf der Hand: Erstmals ist es möglich geworden, mittels einer nicht-invasiven Technik direkten Einblick ins Kohlenstoffgerüst organischer Moleküle in isotroper Phase zu bekommen. Bedeutungsvoll ist dabei die Tatsache, dass in den letzten Jahren die Erfassungsgrenze weiter gesenkt werden konnte, so dass heute protonenkoppelte Spektren eines Milligramms einer typischen organischen Verbindung in rund 10 Stunden Messzeit erhalten werden können.

Die wesentlichen Merkmale der magnetischen Resonanz von Kohlenstoff-13 sind drei physikalischen Tatsachen zuzuschreiben:

1.  $^{13}\text{C}$  ist ein sogenannter seltener Spin (Häufigkeit 1,1%)
2. Der Bereich der magnetischen Abschirmung ist mit ca. 600 ppm für ungeladene diamagnetische Moleküle vergleichsweise gross.
3. Die magnetische Relaxation ist dominant dipolar (protoneninduziert)

Merkmal 1 hat zur Konsequenz, dass homonukleare Wechselwirkungen – seien sie nun dipolarer oder skalarer Natur – vernachlässigbar klein sind. Die der  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie normalerweise zugänglichen Moleküle sind  $^{13}\text{C}$ -monomarkierte Isotopomere und das resultierende Spektrum repräsentiert die Superposition der Subspektren aller möglicher Isotopomere. Die einzige skalare Wechselwirkung von Belang, nämlich die Kopplung zu benachbarten Protonen, kann gesamthaft durch Breitbandentkopplung eliminiert werden. Daraus resultiert die typische Erscheinungsform des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums: eine Linie für jeden nicht-äquivalenten Kohlenstoff.

Merkmal 2 besagt, dass die spektrale Dispersion gegenüber jener des Protons ganz bedeutend grösser ist. Zufällige Isochronie (Äquivalenz der chemischen Verschiebung) ist daher selten. Während z. B. in einem Molekül der Komplexität eines Steroids nur wenige Signale im Protonenspektrum praktisch zugänglich sind, treten im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum separate Resonanzen für beinahe sämtliche Kohlenstoffe auf. Besonders bemerkenswert ist dabei der sterisch induzierte  $\gamma$ -Effekt, ein oft äusserst nützlich stereochemisches Diagnostikum.

Merkmal 3 schliesslich bewirkt, dass selbst innerhalb eines Moleküls die individuellen Relaxationszeiten um bis eine Grössenordnung variieren. Dies ist die Hauptursache für das unter Standardmessbedingungen nicht quantitative Verhalten des Kohlenstoffspektrums.

Entscheidend für den Erfolg der Methode ist die korrekte Interpretation des Spektrums. Hier geht es im wesentlichen um die Frage der Korrelation zwischen Spektrum und Struktur, d. h. um die sog. Signalzuordnung. Wie in der Protonenresonanz ist auch da die chemische Verschiebung ein wesentliches, jedoch normalerweise nicht hinreichendes Kriterium. Nebst den zahlreichen subtilen und sehr spezifischen Zuordnungstechniken, auf die hier nicht eingegangen werden kann, ist hauptsächlich auf die partielle Entkopplung hinzuweisen. Es wird anhand eines Beispiels gezeigt, wie auf Grund von Signalmultiplizität, residueller Aufspaltung sowie allfälliger Feinstruktur im Kopplungsmuster, eindeutige Zuordnungsinformation erhalten werden kann.

Obschon die Sequenz der in der Strukturaufklärung mittels  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie zu unternehmenden Schritte nicht zwingend ist, wird der Versuch einer sequentiellen Gliederung der einzelnen Etappen des Strukturaufklärungsprozesses unternommen. Es soll allerdings mit Nachdruck festgehalten werden, dass die Spektralanalyse stets in enger Anlehnung an andere instrumental-analytische Methoden vollzogen werden soll. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz will ja keinesfalls zu anderen Techniken in Konkurrenz treten, sondern zu diesen komplementär eingesetzt werden.

Die Methodik der Strukturzuordnung wird anschliessend an einer Reihe der Praxis entnommener Strukturprobleme illustriert. Im ersten Beispiel eines photochemischen Produktes soll der Strukturvorschlag mittels  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie verifiziert werden. Symmetrie und Abschirmungsargumente schliessen dabei die vermutete Struktur unmittelbar aus und ermöglichen die Abklärung der korrekten Struktur. Bemerkenswert in diesem Fall ist die Tatsache, dass das Protonenspektrum gänzlich ohne nutzbare Information ist.

Im zweiten Beispiel soll die Stereochemie der Acetalfunktion eines Steroids im Gemisch der Diastereomeren geklärt werden. Obschon das Protonenspektrum unterschiedliche Signale zeigt, ist deren Identifikation nicht möglich. Die sterisch induzierte Ladungspolarisation am Acetalkohlenstoff, welche dieser nur bei axialer Disposition des gebundenen Wasserstoffes erfährt, erlaubt hingegen eine eindeutige Zuordnung der entscheidenden Signale.

Im dritten Beispiel wird eine vollständige Strukturaufklärung eines gänzlich unbekanntes Naturstoffes, von welchem lediglich die Bruttoformel bekannt ist, beschrieben: dies anhand kombinierter Protonen- und  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie ohne jegliche Zuhilfenahme chemischer Transformation. Ohne Zweifel hätte in diesem Fall die isolierte Anwendung der einen oder anderen Technik nicht zum Ziel geführt. Im zuletzt diskutierten Problem schliesslich soll ermittelt werden, an welcher Stelle in einer selektiven Deuterierungsreaktion das Isotop ins Molekül eingebaut wurde. Weder Massenspektrometrie noch Protonen- oder Deuteronenresonanz scheinen hier befähigt zu sein, die erwünschte Antwort zu liefern. Isotopenverschiebung und Auftreten einer durch  $^2\text{H}$ -Kopplung verursachten Signalmultiplizität im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum erbringen die erforderlichen Argumente. Vorerst müssen allerdings sämtliche Signale eindeutig zugeordnet werden. Zu diesem Zweck dienen die im Spektrum einer deuterierten Referenzverbindung beobachteten  $^2\text{H}$ -induzierten Isotopenverschiebungen und Fernkopplungen.

Das Referat bezweckt, dem organischen Chemiker ein instrumental-analytisches Hilfsmittel näher zu bringen. Es wird gezeigt, dass auch mit relativ geringen Kenntnissen der Methode strukturelle und stereochemische Information zugänglich wird, die von Alternativtechniken nicht oder nur schwer erhältlich sind.

Autoreferat

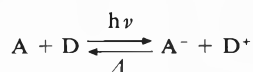
## Chemische Gesellschaft Zürich

23. November 1977

Prof. Dr. M. Grätzel (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Institut de chimie physique, 1015 Lausanne)

### Kinetic Control of Light Induced Electron Transfer Reactions by Micellar and Microemulsion Systems

In the photo redox reaction



light can be regarded as an electron pump which drives the reaction against a positive gradient of chemical potential. Hence, during such a process photon energy is converted into chemical energy. The utilization of this effect to obtain a storable fuel is rendered difficult in homogeneous solution by the fact that back transfer of electrons occurs rapidly leading to thermal dissipation of the energy.

This paper reports laser photolysis as well as steady state illumination experiments with aqueous micellar as well as microemulsion systems. In these solutions two different phases exist which may be the site of the participants in the photo redox reactions: the minute hydrophobic regions present in the interior of the aggregates and the polar aqueous bulk phase.

Typical electron donors (D) and acceptors (A) employed in our studies are:

A: quinones, viologenes, transition metal ions and metal ion complexes.

D: aromatic amines, phenothiazines, thiofulvalenes, inorganic anions and metal ion complexes.

Examples will be presented which illustrate some characteristic features of photo induced electron transfer reactions in micellar

and microemulsion assemblies. In particular, the two cases are considered where the electron transfer occurs in the interior of one particular aggregate and across the charged interface separating aqueous and micellar phase. It is shown how by suitable choice of the surfactant system both the light as well as subsequent dark reactions can be directed kinetically to achieve charge separation and storage effects.

Very recent results which were obtained with functionalized micellar assemblies will also be presented. In this type of aggregates, the donor and/or acceptor participating in the photo redox reaction constitutes a part of the micelle forming surfactant. The first type of functional unit synthesized is such that the micellar counter ion acts as an electron acceptor. (Figure 1). The reduced

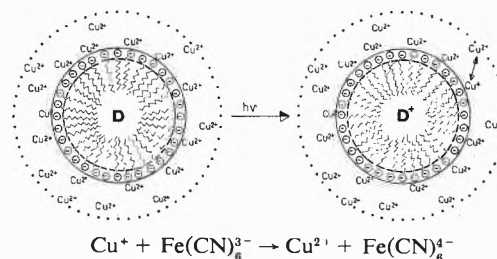


Fig. 1: Photoinduced electron transfer in functional surfactant systems

metal ion does not transfer an electron back to the donor cation in the native micelle but rather escapes through a fast exchange mechanism in the bulk solution. A succeeding second redox process (for example reaction of  $\text{Cu}^+$  with  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) may be used to achieve a light energy storage effect.

Summarized by the author

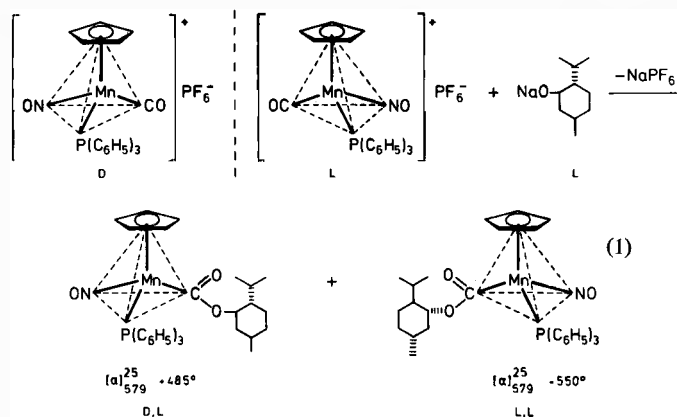
## Chemische Gesellschaft Zürich

30. November 1977

Prof. Dr. Henri Brunner (Fachbereich Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, 8400 Regensburg/BRD)

### Optisch aktive metallorganische Verbindungen der Übergangselemente

Optisch aktive metallorganische Verbindungen mit Übergangsmetallatomen als Chiralitätszentren sind seit nunmehr 8 Jahren bekannt\*. Aus diesem inzwischen gut untersuchten Feld wurden



\* Literaturzusammenfassungen:

H. Brunner: Ann. N. Y. Acad. Sci. 239 (1974) 213.

H. Brunner: Top. Curr. Chem. 56 (1975) 67.

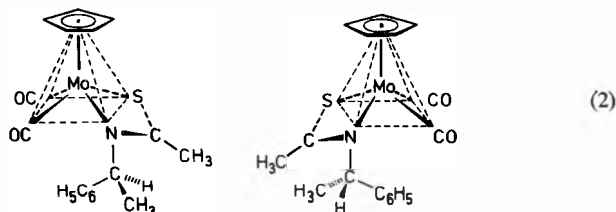
H. Brunner: Chemie in unserer Zeit 11 (1977) 157.

zwei Beispiele, Mangan- und Molybdän-Komplexe unterschiedlicher Geometrie, herausgegriffen und unter 3 Aspekten diskutiert:

1. Darstellung der chiralen Verbindungen und Racematspaltung

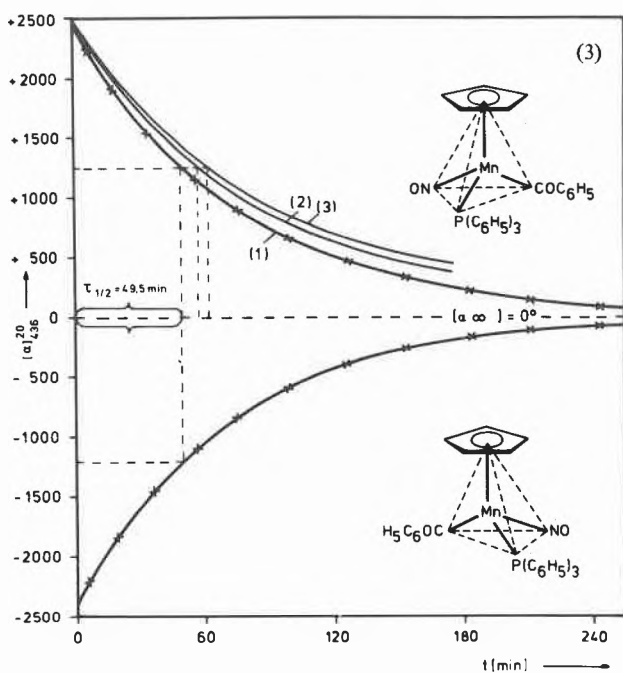
Aus dem käuflichen  $C_5H_5Mn(CO)_3$  lassen sich in drei Reaktionsschritten die chiralen Kationen  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$  darstellen, in denen das Manganatom von 4 verschiedenen Liganden umgeben ist. Bei der Umsetzung dieses Enantiomerenpaares mit Natriummentholat nach Schema 1 entsteht ein Diastereomerenpaar, das aufgrund von Löslichkeitsunterschieden getrennt werden kann. Nach Abspaltung der Mentholatgruppe mit HCl und Fällung der entstehenden Kationen mit  $PF_6^-$  erhält man, je nachdem von welchem der beiden diastereomeren Ester man ausgeht, die Enantiomeren (+)- und (-)- $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$ .

Besetzt man in quadratisch-pyramidalen Verbindungen die Spitze der Pyramide mit einem Liganden, z.B. Cyclopentadienyl, macht an der Basis zwei Liganden gleich, z.B. Carbonyl, und fügt in die beiden restlichen cis-Positionen einen unsymmetrischen Chelatliganden ein, so sind nur zwei Isomere möglich, die sich lediglich in der Konfiguration am Metallatom unterscheiden. Verwendet man als Chelatligand das Anion des Essigsäurethioamids mit S(-)-1-Phenylethylamin als Aminkomponente, so entstehen die beiden in Schema 2 dargestellten Diastereomeren, die sich durch fraktionierte Kristallisation trennen lassen.



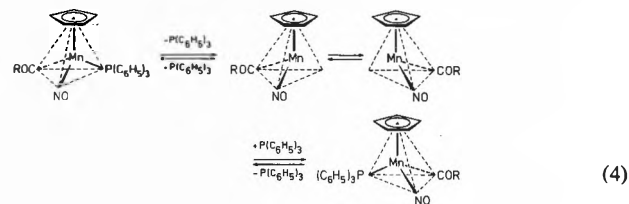
2. Konfigurationsstabilität; Racemisierung und Epimerisierung

Die Mangan-Komplexe  $C_5H_5Mn(COC_6H_5)(NO)P(C_6H_5)_3$  racemisieren in Toluollösung bei 20°C mit einer Halbwertszeit von 49,5 Minuten (Schema 3, Kurve 1).

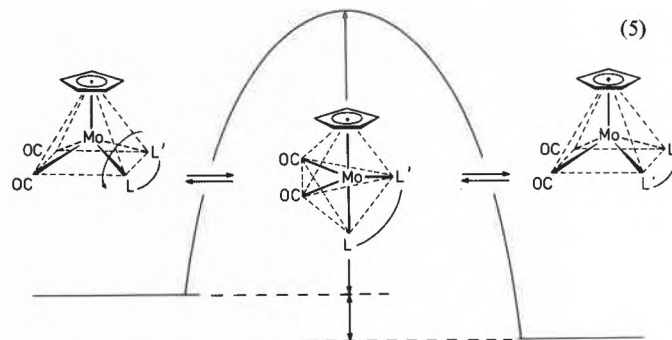


Zusatz von steigenden Mengen Triphenylphosphin verlangsamt die Racemisierung (Schema 3, Kurven 2 und 3). Diese Tatsache

und der beobachtete Ligandenaustausch führten zur Postulierung eines dissoziativen Mechanismus mit chiralen Zwischenstufen (Schema 4), deren Umklappen die Racemisierung zur Folge hat.



Mit anderen Liganden L wie CO, P(OR)<sub>3</sub>, P(PR<sub>3</sub>, Ar)<sub>3</sub> kann die chirale Zwischenstufe unter Erhaltung der Konfiguration am Metallatom abgefangen werden. Eine Untersuchung der Konfigurationsstabilität der optisch aktiven Verbindungen  $C_5H_5Mn(COC_6H_5)(NO)L$  ergab, dass die Racemisierungsgeschwindigkeit in erster Linie von der Grösse des Liganden L abhängt. Kleine Liganden wie CO, P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> ergeben nicht racemisierende Komplexe. Die Racemisierung der Komplexe mit den grösseren Triarylphosphinen anstelle von L kann durch elektronenschiebende p-Substituenten im Benzoylrest verlangsamt und durch elektronenziehende p-Substituenten beschleunigt werden. Mit den noch grösseren orthosubstituierten Triarylphosphinen lassen sich keine stabilen Komplexe des Typs  $C_5H_5Mn(COC_6H_5)(NO)L$  mehr isolieren. Auch die quadratisch-pyramidalen Verbindungen  $C_5H_5Mo(CO)_2LL'$  zeigen in Lösung einen exponentiellen Drehwertabfall. Dabei tritt jedoch kein Ligandenaustausch ein. Als einfachster möglicher intramolekularer Mechanismus für die Konfigurationsänderung am Metallatom wurde die Rotation des unsymmetrischen Chelatliganden LL' um 180° vorgeschlagen (Schema 5), mit dem auch die untersuchten Substituenteneffekte in Einklang sind.



Diesen konfigurationsell labilen Systemen steht bei den metallorganischen Verbindungen der Übergangselemente eine Vielzahl von konfigurationsstabilen Systemen gegenüber.

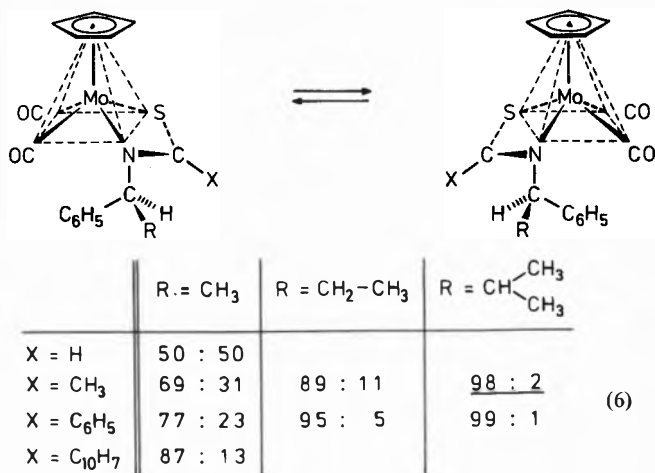
3. Extrem liegende Diastereomergleichgewichte

Bei der asymmetrischen Hydrierung von prochiralen Olefinen mit Rhodium-Phosphin-Komplexen sind die optischen Ausbeuten in der Regel klein, wenn sich die optisch aktiven Zentren in Seitenketten des Phosphinliganden befinden. Sie sind wesentlich besser, wenn der direkt ans Metallatom gebundene Phosphor chiral ist, z.B. 96% bei der Dopa-Herstellung nach dem Monsanto-Verfahren\*. Noch bessere Ergebnisse wären zu erwarten, wenn das Metallatom, an dem die Katalyse abläuft, selbst das induzierende Chiralitätszentrum wäre. Eine Darstellung optisch aktiver Katalysatoren (oder ihrer Vorstufen) nach den Methoden von Kapitel 1 führt jedoch nicht zum Ziel, da sich die Konfiguration am Metallatom während der Katalyse wie bei den Beispielen in Kapitel 2 ständig ändert und rasche Racemisierung eintritt. Über die optische Induktion eines Asymmetriezentrums im Liganden auf die Ausbildung der Metallkonfigurationen bei Gleichgewichts-

einstellung ist es jedoch möglich, die optische Aktivität ans Metallatom zu bringen und am Metallatom zu halten.

Die quadratisch-pyramidalen Molybdänkomplexe

$C_6H_5Mo(CO)_2SC(X)NCH(R)(C_6H_5)$  sind geeignete Modellsysteme für derartige Studien, da sich die beiden Diastereomeren beträchtlich in ihren  $^1H$ -NMR-Spektren unterscheiden (Schema 6). Geht man von einem reinen Diastereomeren aus, so wachsen beim Erwärmen im  $^1H$ -NMR-Spektrum die Signale des anderen Diastereomeren an, bis das Gleichgewicht eingestellt ist, dessen Lage durch Integration bestimmt werden kann.



Während beim Ameisensäurederivat  $X=H$  für  $R=CH_3$  mit einem Diastereomerenverhältnis von 50 : 50 keine optische Induktion im Gleichgewicht zu beobachten ist, steigt das Diastereomerenverhältnis beim  $\alpha$ -Naphthoesäurederivat  $X=C_{10}H_7$  auf 87 : 13. Variiert man die Reste am induzierenden asymmetrischen Kohlenstoffatom, so erhält man für die Derivate mit  $R=CH(CH_3)_2$  in der Essigsäure- und Benzoesäurereihe mit Diastereomerenverhältnissen von 98 : 2 bzw. 99 : 1 die extreme Bevorzugung eines Isomeren im Gleichgewicht. Es soll überprüft werden, ob zwischen der optischen Induktion von Chelatliganden  $LL'$  auf die Metallkonfiguration in Diastereomergleichgewichten und der optischen Ausbeute bei der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine mit  $Rh/LL'$ -Komplexen Parallelen bestehen.

Autoreferat

## Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

1. Dezember 1977

Dr. H. Kiess (RCA Laboratories, Badenerstrasse 569, 8048 Zürich)

### Elektrophotographie mit Kamera-Empfindlichkeit

Im gegenwärtigen Zeitpunkt findet der elektrophotographische Prozess Verwendung in der Reprographie, jedoch nicht in der bildmässigen Photographie. Das hat seine Begründung in der niedrigen Empfindlichkeit und der steilen Gradation, durch die der elektrophotographische Prozess charakterisiert ist.

Wir haben uns daher die Frage vorgelegt, ob diese Beschränkung der Elektrophotographie prinzipieller Natur sei oder nicht. Insbesondere wurde dabei die Frage der Empfindlichkeit aufgeworfen und sowohl in einer theoretischen als auch experimentellen Arbeit untersucht.

1. Theoretische Analyse: Die Empfindlichkeit des elektrophotographischen Prozesses wurde als Produkt der Empfindlichkeit des Entwicklungs- und des Photoleitungsprozesses dargestellt, wobei die Empfindlichkeit der Entwicklung an Hand der Aerosolentwicklung untersucht wurde. Es zeigte sich, dass die volle Empfindlichkeit nicht ausgenutzt werden kann, weil die nutz-

bare elektrische Feldstärke im Entwicklungsraum nur ein Bruchteil derjenigen im Photoleiter ist. Eine entscheidende Verbesserung bekommt man durch Herstellung eines monopolaren latenten Bildes, was sich durch Ladungsübertragung vom Photoleiter auf eine Isolierfolie erreichen lässt. Ein solches monopolarer Ladungsbild ist nur stabil, wenn die Ladungsdichte  $Q_s \leq \epsilon_0 \vec{E}_b$  ist, wobei  $\vec{E}_b$  die Durchschlagfeldstärke der Luft bedeutet.  $Q_s$  muss somit  $\leq 3 \cdot 10^{10}$  el. Lad./cm<sup>2</sup> sein. Diese Ladungsdichte ist ca. um einen Faktor 50 kleiner als diejenige, die normalerweise bei latenten Bildern vorhanden ist, so dass also eine Empfindlichkeitssteigerung der Entwicklung um diesen Faktor angezeigt wird.

Damit der elektrophotographische Prozess insgesamt diese Empfindlichkeitssteigerung erfährt, muss der Photoleiter bei diesen Ladungsdichten und Feldstärken mit Quantenausbeute 1 arbeiten und die lichtelektrisch erzeugten Ladungsträger müssen verlustlos aus dem Photoleiter extrahiert werden. Unsere Überlegungen zeigten, dass erst bei Feldern  $\leq 10^3$  V/cm die Oberflächenrekombination unabhängig zu Verlusten führt, im wichtigen Feldstärkenbereich von  $10^3$ - $2 \cdot 10^4$  V/cm die Photoleitung jedoch verlustfrei sein kann. Eine Abschätzung ergab damit eine mögliche Empfindlichkeitssteigerung des elektrophotographischen Prozesses auf 1600 ASA.

2. Experimentelle Realisierung: Mit Hilfe einer Simulation des Entwicklungsprozesses konnte gezeigt werden, dass bei monopolaren latenten Bildern Ladungsdichten auf der Isolierfolie von  $2 \cdot 10^{10}$  el. Lad./cm<sup>2</sup> genügen, eine optische Dichte 2 zu erreichen. Ebenso erwies sich, dass das latente Bild auf der Folie ca. 100 Tage aufbewahrt werden konnte ohne ernsthaftige Reduktion weder der Ladungsdichte noch der Auflösung. Als Photoleiter wurde CdSe verwendet, das auf ca. 10-15 Volt aufgeladen wurde. Zur vollständigen Entladung wurden ungefähr  $4 \cdot 10^{11}$  Photonen/cm<sup>2</sup> benötigt; die Dunkelentladung fand in ca. 5-7 min. statt. Ein Photoleiter dieser Art wurde in einer experimentellen Kamera verwendet, mit der ein Fernsehtestbild aufgenommen wurde. Die Empfindlichkeit wurde bei den Aufnahmen mit einem Belichtungsmesser mit Hilfe der verwendeten Belichtungszeit und Blende bestimmt. Sie betrug 100 ASA. Die Auflösung des Bildes war genügend, die Grautonwiedergabe jedoch nicht ausreichend. Es wurde gezeigt, dass die mangelhafte Bildqualität im wesentlichen auf Inhomogenitäten des Photoleiters zurückzuführen, also nicht notwendigerweise durch das System bedingt sind.

Autoreferat

## Chemische Gesellschaft Zürich

14. Dezember 1977

Prof. Dr. N. M. M. Nibbering, University of Amsterdam, Laboratory for Organic Chemistry, Nieuwe Achtergracht 129, Amsterdam

### Gas Phase Ion Chemistry of Some Aralkyl Compounds

It is well known that functional groups in molecules have an essential effect upon their electron impact induced fragmentations in the gas phase [1].

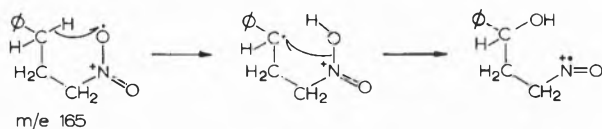
The formation of many ions, generated from bifunctional or polyfunctional molecules, can readily be explained on the basis of an independent behaviour of the various functional groups present. However, very often such molecules also generate ions, which are the result of a direct or indirect interaction between the functional groups. The accompanying reactions appear to be strongly related to those of organic reactions in solution, if it is recognized that reagent and substrate are now present in one ionic and isolated species. Consequently, the gas phase ion chemistry of bi- or polyfunctional molecules is a rich and interesting field, as has been emphasized and shown in a review on this topic [2].

In our research on the mass spectrometric behaviour of aralkyl compounds of the type  $C_6H_5(CH_2)_nX$  various reactions have been

found, which illustrate the indirect interactions between the phenyl ring and group X in the molecular ions quite well. A detailed insight in these interactions has been obtained from isotopic labelling (D or  $^{13}\text{C}$ ) studies, as will be shown below by some selected examples:

1. If  $\text{X} = \text{NO}_2$ , a dramatic change in the fragmentation is observed upon variation of  $n$  from 1 to 3. Loss of nitric oxide from the molecular ions is observed for  $n = 3$ , i.e. 3-phenyl-1-nitropropane, but not for  $n = 1$  or 2. Such a reaction is well known for aromatic nitro compounds, where a nitro-nitrite rearrangement is induced upon electron impact via a 1,2-aryl shift from nitrogen to oxygen. However, the loss of nitric oxide from saturated aliphatic nitro compounds is not observed. The exceptional loss of nitric oxide under discussion is followed by a consecutive loss of ethylene and carbon monoxide. This reaction sequence is therefore a suitable probe to get information on the fate of one of the oxygen atoms of the nitro group, which apparently is linked to a carbon atom.

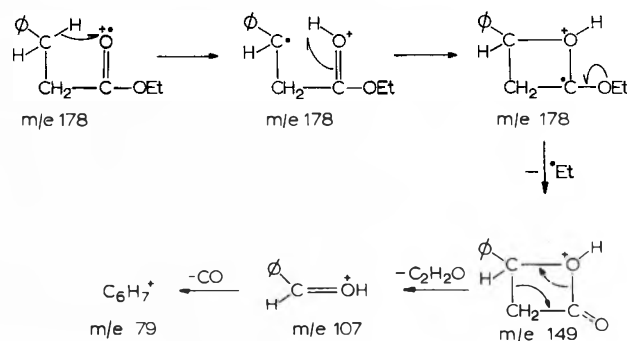
Specific D- and  $^{13}\text{C}$  labelling have shown, that the eliminated ethylene molecule contains the original methylene groups from positions 1 and 2 and that the eliminated carbon monoxide molecule exclusively contains the carbon atom of position 3, i.e. the benzylic position. One of the oxygen atoms of the nitro group thus appears to be linked to the benzylic carbon atom in some stage of the successive loss of nitric oxide, ethylene and carbon monoxide from the molecular ions of 3-phenyl-1-nitropropane. This has been rationalized in the following way: a benzylic hydrogen atom migrates to one of the oxygen atoms of the nitro group, followed by migration of the generated hydroxyl group back to the benzylic radical centre. In this way the molecular ions of 3-phenyl-1-nitropropane rearrange to those of 3-phenyl-3-hydroxy-1-nitropropane prior to the fragmentations mentioned above, as shown in Scheme 1 [3].



Scheme 1

2. If  $\text{X} = \text{COOC}_2\text{H}_5$  and  $n = 2$ , i.e. ethyl-3-phenylpropionate, an important route of fragmentation of the molecular ions appears to be the successive elimination of an ethyl radical, ketene and of carbon monoxide.  $^{18}\text{O}$  labelling of the carbonyl group has shown that the label is exclusively lost in the last step, which has been put forward as evidence for an ortho attack [4]. However, in view of the benzylic hydrogen migration found in 3-phenyl-1-nitropropane, it is quite feasible that the carbonyl oxygen is linked to the benzylic instead of one of the ortho carbon atoms.  $^{13}\text{C}$  labelling in the benzylic position of ethyl 3-phenylpropionate has indeed shown, that the benzylic carbon atom is completely lost in the last step of the successive elimination of ethyl, ketene and of carbon monoxide. This means that the carbonyl oxygen atom is exclusively linked to the benzylic carbon atom and not to one of the ortho carbon atoms in the reaction sequence given. D-labelling further shows that the original ethyl group is eliminated and that the eliminated ketene molecule contains the original methylene group of position 2. All these observations together lend support to the reactions given in Scheme 2 [5].

3. If  $\text{X} = \text{COH}$  and  $n = 2$ , i.e. 3-phenylpropanal, major fragmentations appear to be the eliminations of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  and of  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  from the molecular ions. Both reactions have been studied by D- and  $^{13}\text{C}$ -labelling and appear to proceed with an extensive randomization of hydrogen atoms [6]. The latter is a serious drawback for mechanistic studies in the gas phase. The development of the method of Field Ionization Kinetics (FIK) in recent years is therefore an essential improvement and has turned out to be a useful tool for mechanistic studies [7]. It allows to study gas phase



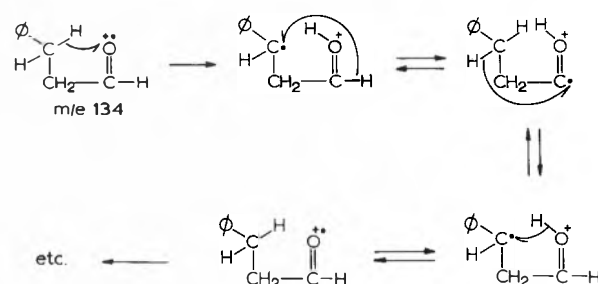
Scheme 2

ion decomposition processes in the time range  $10^{-11}$  to  $10^{-9}$  sec, where randomization of hydrogen atoms usually cannot compete so effectively anymore with fragmentations. We have applied the FIK method to 3-phenylpropanal and to its analogues, specifically deuterated in the positions 1 ( $d_1$ ), 2 ( $d_2$ ), 3 ( $d_3$ ) and in the phenyl ring ( $d_5$ ). The following results have been obtained for the elimination of  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  (according to metastable peaks under electron impact conditions this is a successive elimination of carbon monoxide and ethylene), which yields  $\text{C}_6\text{H}_6^{+\cdot}$  ions:

- the hydrogen atom originally at position 1 is predominantly transferred to give  $\text{C}_6\text{H}_6^{+\cdot}$  ions at  $10^{-10.3}$  sec.
- transfer of the hydrogen atoms from position 3 to yield the  $\text{C}_6\text{H}_6^{+\cdot}$  ions becomes more important in the time range  $10^{-10.3}$  to  $10^{-9.5}$  sec. It should be noted that from 3-phenylpropanal-3- $d_2$  in this time range not only  $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}^{+\cdot}$  ions, but also  $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2^{+\cdot}$  ions are increasingly generated.
- the hydrogen atoms from position 2 are not involved in the production of  $\text{C}_6\text{H}_6^{+\cdot}$  ions in the time range  $10^{-10.3}$  to  $10^{-9.5}$  sec.
- one of the original phenyl ring hydrogen atoms is increasingly retained in the neutral eliminated  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  moiety at longer times, albeit to a small extent.

The following explanation is proposed for these results.  $\text{C}_6\text{H}_6^{+\cdot}$  ions are generated by successive hydrogen migration from position 1 to the phenyl ring, carbon monoxide loss in a slow step and a fast elimination of ethylene. In the time range  $10^{-10.3}$  to  $10^{-9.5}$  sec two specific hydrogen exchange processes in the molecular ions occur and compete with the formation of the  $\text{C}_6\text{H}_6^{+\cdot}$  ions, to wit:

- a major hydrogen exchange process between the hydrogen atoms from positions 1 and 3, as depicted in Scheme 3.



Scheme 3

- a minor hydrogen exchange process between the hydrogen atoms from position 1 and the phenyl ring.

It is satisfying to see, that the FIK method has proved that also in the molecular ions of 3-phenylpropanal the benzylic hydrogen atoms actively participate in the fragmentation process discussed [8]. This participation should and was expected on the basis of the behaviour of 3-phenyl-1-nitropropane and of ethyl-3-phenylpropionate (vide supra), but could not be established

with the conventional electron impact method because of the disturbing randomization of hydrogen atoms prior to or during fragmentation. Summarized by the author

#### References

- 1 H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams: Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden-Day, San Francisco 1967.
- 2 H. Bosshardt and M. Hesse: Angew. Chem. 86 (1974) 256.
- 3 T. A. Molenaar-Langeveld and N. M. M. Nibbering: Advan. Mass Spectrom. 6 (1974) 31.
- 4 V. I. Kadentsev, B. M. Zolotarev, O. S. Chizhov, Ch. Shachidayatov, L. A. Yanovskaya and V. F. Kucherov: Org. Mass Spectrom. 1 (1968) 899; V. I. Kadentsev, O. S. Chizhov, L. A. Yanovskaya and V. F. Kucherov: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 20 (1971) 1736.
- 5 J. J. Resink, A. Venema and N. M. M. Nibbering: Org. Mass Spectrom. 9 (1974) 1055.
- 6 A. Venema, N. M. M. Nibbering and Th. J. de Boer: Org. Mass Spectrom. 3 (1970) 583; A. Venema and N. M. M. Nibbering, Org. Mass Spectrom. 9 (1974) 628.
- 7 P. J. Derrick: in "Mass Spectrometry", A. Maccoll, Ed., Int. Rev. Sci., Physical Chemistry Ser. Two, Vol. 5, Butterworths, London 1975, p. 1 and references cited therein.
- 8 P. Wolkoff, J. van der Greef and N. M. M. Nibbering: J. Amer. Chem. Soc., in press.

### Chemische Gesellschaft Fribourg

13. Dezember 1977

Dr. H. Scherrer (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Grenzacherstrasse 124, CH-4002 Basel)

#### Flüssige Kristalle – Beispiele von Synthesen, Eigenschaften und Anwendungen

Flüssige Kristalle sind erst in den letzten Jahren vor allem durch ihre Verwendung in Digitaluhren und Taschenrechnern richtig bekannt geworden. Es handelt sich dabei um organische Verbindungen, die in einem bestimmten Temperaturbereich zwar flüssig sind, dabei aber doch anisotrope Eigenschaften aufweisen, wie sie sonst nur für Kristalle typisch sind. Das Auftreten flüssig-kristalliner Phasen ist sehr stark abhängig von der jeweiligen Molekülstruktur. Einige Gesetzmässigkeiten können aufgezeigt werden, eine vollständige Theorie liegt jedoch noch nicht vor.

Neben der zwischen gekreuzten Polarisatoren leicht erkennbaren optischen Doppelbrechung des flüssig-kristallinen Zustandes sind auch alle anderen physikalischen Eigenschaften wie Viskosität, Leitfähigkeit, Elastizität anisotrop. Von besonderem Interesse ist die Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten. Von dieser wird in der Displaytechnologie Gebrauch gemacht, indem sich die optischen Eigenschaften einer dünnen Flüssigkristall-Schicht durch kleine elektrische Felder verändern lassen.

Als Beispiel eines Projektes auf dem Gebiet der flüssigen Kristalle wurde die Herstellung von 2,5-disubstituierten Pyrimidinen besprochen. Ihre Eigenschaften wurden diskutiert und mit den schon früher bekannten Schiff-Basen, Estern und Biphenylen verglichen.

Eine einzelne Verbindung tritt nur in einem beschränkten Temperaturbereich im flüssig-kristallinen Zustand auf und dies ist nur selten bei Zimmertemperatur der Fall. Daher müssen für die praktische Verwendung eutektische Mischungen hergestellt werden, in denen durch Depression der Schmelzpunkt herabgesetzt wird. Durch geschickte Auswahl der Komponenten kann man so Mischungen erhalten, die für bestimmte Anwendungen optimale Eigenschaften aufweisen. Autoreferat

### Société Vaudoise des Sciences Naturelles

25. Januar 1978

Prof. Dr. P. Caubere (Universität de Nancy I, Nancy, France)

#### Bases Complexes (NaNH<sub>2</sub>-RONa) et Réducteurs Complexes (NaH-RONa-MX<sub>n</sub>)

L'addition d'alcools ou de cétones énolisables à un excès calculé de NaNH<sub>2</sub> dans un solvant aprotique polaire ou non, conduit à la formation de «Bases Complexes» NaNH<sub>2</sub>-RONa. Les propriétés de ces dernières sont fonction du rapport des constituants, du solvant et surtout de la nature de l'activant RONa. En faisant varier la structure de ce dernier, il est possible de moduler l'activité des Bases Complexes et d'obtenir soit des bases très fortes capables d'arracher des protons peu acides, soit des bases «complexantes» aptes à réaliser des réactions de syn élimination.

Les propriétés particulières des Bases Complexes sont interprétées par la formation d'agrégats mixtes entre l'amidure de sodium et l'agent activant. Ces agrégats augmentent la «solubilité» et la vitesse de «dissolution» de NaNH<sub>2</sub> tout en donnant de nouvelles propriétés à l'amidure ainsi complexé.

Les Bases Complexes trouvent diverses applications en chimie organique. Elles permettent entre autres de réaliser des syn éliminations ainsi que des éliminations-additions. Ainsi en série aromatique, de nombreuses condensations arynes ont pu être réalisées grâce aux bases NaNH<sub>2</sub>-alcoolate et surtout NaNH<sub>2</sub>-énolate. De nombreux dérivés ont pu être synthétisés parmi lesquels se trouvent des composés nouveaux possédant une activité anticonvulsivante.

Les Bases Complexes ont également permis de développer une chimie nouvelle des cyclohexynes et cyclohexadiènes-1,2 et de nombreux produits nouveaux ont pu être obtenus.

Enfin, les Bases Complexes ont trouvé de nouvelles applications dans le domaine des polymérisations.

L'application à NaH du principe réissant les Bases Complexes, a conduit à l'activation du pouvoir réducteur de cet hydruure sous la forme «NaH-RONa». Cette forme activée a, en fait des propriétés limitées et nous avons été amenés à considérer le pouvoir réducteur de NaH-RONa-MX<sub>n</sub>, où M est un métal de transition. Ces systèmes, que nous avons appelés Réducteurs Complexes ont tout d'abord été étudiés avec des sels de Ni, Co et Cu.

Il a été montré que les Réducteurs Complexes sont capables de réduire les dérivés halogénés les plus divers, ainsi que les insaturations éthyléniques ou acétyléniques. Bien que deux des composants des Réducteurs Complexes soient en principe des bases fortes, ces réactifs sont capables de réduire les cétones énolisables, montrant ainsi que les propriétés intrinsèques des constituants sont fortement masquées.

La formation de Réducteurs Complexes n'est pas limitée aux seuls sels métalliques cités et des réactifs à base de Ti, Fe, Zn, Cd, V, Cr, Pd ont été obtenus.

Les propriétés réductrices varient avec la nature du métal, il est possible d'envisager l'utilisation des Réducteurs Complexes pour la réalisation de réductions sélectives.

Si la préparation d'un Réducteur Complexe est réalisée en présence de ligandes, le nouveau réactif obtenu présente des propriétés réductrices fortement diminuées au profit de propriétés nouvelles. Ainsi, en présence de bipyridyl, on obtient des agents de couplages, le butadiène conduit à des catalyseurs d'oligomérisation et CO (sous pression normale) à des espèces carbonyles aptes à carbonyler les dérivés halogénés aromatiques dans des conditions douces.

Enfin, les Réducteurs Complexes peuvent aussi constituer la source de nouveaux catalyseurs d'hydrogénation hétérogène, comme le montrent les premiers résultats obtenus avec le nickel.

En conclusion, ces quelques exemples montrent que la notion généralisée de «Synergie Chimique» doit trouver d'importantes applications dans les domaines les plus variés de la synthèse organique. Autoréférent

# Praxis, Technik

## Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie (STK)

### Jahrestagung 1977

Am 21. Oktober 1977 fand in der Ciba-Geigy AG, Basel, die zweite Jahrestagung der STK statt. Der Vorstand hatte sich entschlossen, nur eingeladene Vorträge in das Programm aufzunehmen, mit den Schwerpunkten Polymere und Biopolymere sowie Anwendungen der Thermoanalytik auf Probleme der chemischen Industrie.

Im folgenden sind die Autoreferate der Vorträge wiedergegeben.

Als Diskussionsleiter stellten sich zur Verfügung:

Dr. E. Marti, Ciba-Geigy AG, Basel  
 Prof. H. R. Oswald, Universität Zürich  
 Dr. W. Regenass, Ciba-Geigy AG, Basel  
 Prof. U. Winterhalter, ETH-Z

Die Tagung wurde von rund 70 Teilnehmern besucht. Die nächste Tagung der Gesellschaft wird voraussichtlich im Mai in der welschen Schweiz durchgeführt.

Nähere Angaben werden folgen.

### Kalorimetrische Messungen an Lösungen von Biopolymeren

Th. Ackermann, Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg, Freiburg i. Br.

Es wird ein zusammenfassender Überblick über die in den letzten Jahren systematisch entwickelten Methoden zur Ermittlung der thermodynamischen Parameter von Biopolymeren und analogen Modellsubstanzen in Lösung gegeben. Neben spektroskopischen Verfahren kommt der Kalorimetrie in diesem Bereich eine besondere Bedeutung zu. Dies gilt sowohl für die Mischungskalorimetrie (sog. «Batch-Verfahren») als auch für die Anwendung hochempfindlicher, automatisch registrierender adiabatischer Differentialkalorimeter (DSC).

Durch die Aufnahme eines Differentialkalorigramms lässt sich in günstigen Fällen nicht nur die Umwandlungsenthalpie für den Übergang des Systems aus der geordneten Sekundärstruktur in den Knäuel-Zustand, sondern auch der für die Steilheit der Umwandlungskurve massgebliche Kooperativparameter bestimmen. Die Bedeutung der kalorimetrischen Messergebnisse für die Stabilität der Sekundär- und Tertiär-Strukturen wird an Hand von Beispielen erläutert. Ausserdem werden die speziell bei der kalorimetrischen Untersuchung von Biopolymeren zu beachtenden experimentellen Nebenbedingungen erläutert und einige wichtige Hinweise für die Entwicklung hinreichend empfindlicher und zuverlässig arbeitender Messanordnungen gegeben.

### Dynamische Thermodynamik

E. Grell, Max-Planck-Institut für biophys. Chemie, Göttingen

Chemische Relaxationsmethoden, wie z. B. die Temperatursprung-Relaxationsspektrometrie, werden im Zusammenhang mit der Bestimmung von thermodynamischen Parametern vorgestellt. Die Anwendung optischer Detektionsmethoden erlaubt Messungen bei niedrigen Konzentrationen, was insbesondere bei der Untersuchung biologischer Problemstellungen von Bedeutung ist. Die Analyse der Amplituden und Zeitkonstanten der einzelnen Relaxationsprozesse sowie die Verfahren zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter («dynamische» Analyse) werden unter Berücksichtigung der Arbeiten von M. Eigen und Mitarbeitern dargestellt und anhand von Beispielen erläutert. Der prinzipielle Vorteil der Methode besteht in der Möglichkeit der zeitlichen Unterscheidung einzelner Reaktionsschritte, so dass die Bestimmung der thermodynamischen Parameter der individuellen Reaktionsgleichgewichte bzw. Elementarschritte möglich ist.

### Schmelzen und Kristallisieren von Copolymeren

G. Wegner, Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg, Freiburg i. Br.

Der Zusammenhang von chemischer Struktur, Morphologie und Schmelzverhalten von Copolymeren ist Gegenstand der Diskussion. Geht man davon aus, dass ein Copolymeres im wesentlichen aus A-Einheiten aufgebaut ist und in die Kette statistisch einige B-Einheiten (Comonomereinheiten) eingestreut sind, so wird üblicherweise das physikalische Verhalten, wie z. B. das Schmelzen oder der maximal erreichbare Kristallisationsgrad ausgehend von der Gleichgewichtsthermodynamik behandelt. Vorausgesetzt wird die Kenntnis der – experimentell nur schwer zugänglichen – Verteilung der B-Einheiten zwischen kristalliner und nicht-kristalliner Phase in den teilkristallin vorliegenden Strukturen.

Die experimentell beobachtete Erniedrigung des Schmelzpunktes und der Schmelzenthalpie mit zunehmendem Comonomergehalt kann nicht ohne weiteres im Sinne eines morphologischen Modells interpretiert werden, da sowohl bei Gleichverteilung der B-Einheiten als auch bei völligem Ausschluss der B-Einheiten aus dem Kristallinen der gleiche funktionelle Zusammenhang zwischen kalorimetrisch ermittelter Messgrösse und Molenbruch an B-Einheiten gefunden wird. Es zeigt sich, dass der entscheidende Parameter für die erreichbare Struktur die bei der Kristallisation gewählte Unterkühlung ist. Die genannten Zusammenhänge werden anhand von Untersuchungen an Copolyestern, POM-Copolymeren und chloriertem Polyethylen erläutert.

### Thermophysikalisches Verhalten von Epoxidharzsystemen während und nach der Polyadditionsreaktion

U. T. Kreibich, Forschungslaboratorien der Division Kunststoffe und Additive der Ciba-Geigy AG, Basel

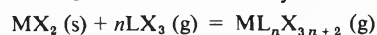
Während der Vernetzungsreaktion zwischen Epoxidverbindung und Härter ändern sich Glasübergang und Reaktivität in charakteristischer Weise. Der Vorgang wirkt sich ebenfalls deutlich auf den Verlauf von Reaktionsschwind und dielektrischem Verlustfaktor aus. Nach erfolgter Polyadditionsreaktion kann eine Lagerung bei Temperaturen nahe dem Beginn des Glasübergangs zur Änderung wichtiger physikalischer Eigenschaften wie z. B. des Spannungs-Biegungs-Verhaltens, der mechanischen Dämpfung, der Lösungsmittelbeständigkeit usw. führen. Das Ausmass des reversiblen Effektes hängt von den Lagerbedingungen und der chemischen Segmentstruktur des Polymeren ab.

Die Differentialkalorimetrie liefert einen wichtigen Beitrag zur Untersuchung der Vorgänge während und nach der Härtung. Es zeigen sich interessante Korrelationen zu den übrigen Materialeigenschaften.

### Die Stabilität gasförmiger komplexer Metallhalogenide

F. P. Emmenegger, Institut de Chimie Inorganique et Analytique, Université de Fribourg, Fribourg

Stöchiometrie und Thermodynamik der Gleichgewichte



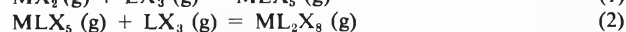
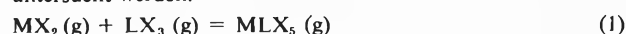
M = Erdalkali- oder Übergangsmetall

L = Al, Ga, In, Fe

X = Halogen  $n = 1, 2, (3), (4)$

sind mit Dampfdruckmessungen untersucht worden, wobei als dynamische Methoden die Mitführung und der chemische Transport verwendet worden sind, als statische Methoden die sichtbare Spektroskopie und das Abschrecken von Gleichgewichtsgas in geschlossenen Ampullen mit nachfolgender Analyse des Kondensates.

In einigen Fällen können die Reaktionen (1) und (2) getrennt untersucht werden.



Dann werden zwischen den thermodynamischen Parametern der Reaktionen (1) und (2) und der Dimerisierung der einzelnen Halogenide die folgenden Zusammenhänge beobachtet:

$$\Delta H(1) \leq \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dimeris. } MX_2} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dimeris. } LX_3}$$

$$\Delta H(1) \approx \Delta H(2)$$

Bei «guten» Messungen stimmen die aus  $\log K = f(1/T)$  erhaltenen Werte für  $\Delta S(1)$  und  $\Delta S(2)$  gut mit den Schätzwerten überein. Die statistische Erwartung  $K(1)/K(2) = 16$  wird recht gut erfüllt.

Es wird die Möglichkeit diskutiert, aufgrund der beobachteten Regelmäßigkeiten die Stabilität nicht untersuchter gasförmiger komplexer Metallhalogenide abzuschätzen.

### Thermoanalytische Untersuchungen an chloridperovskitischen Schichtstrukturen der Formel $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MCl_4$

H. Arend und J. Roos, Lab. für Festkörperphysik (ETHZ), Zürich-Hönggerberg

Das Studium struktureller Phasenumwandlungen in Verbindungen der  $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MCl_4$ -Familie erfordert eine Reihe von thermoanalytischen Messungen. Bei einer Untersuchung der thermischen Stabilität wurden 2 Zersetzungsstufen gefunden und deren geschwindigkeitsbestimmende Schritte nach Šatava analysiert. DSC-Untersuchungen der Umwandlungsenthalpien und -entropien ergaben Hinweise über verschiedene Umwandlungsmechanismen. In Verbindungen mit  $n = 5 \dots 18$  treten Teilschmelzvorgänge der organischen Ketten in einer fast starren Chloridoktaedermatrix auf.

### Bau und Erprobung eines Tieftemperatur-Wärmeflusskalorimeters

W. Kanert, Ciba-Geigy AG, Basel, und M. Brenner, Institut für organische Chemie der Universität Basel

Bei Ciba-Geigy ist seit einigen Jahren ein präparatives Wärmeflusskalorimeter zur Verfahrensentwicklung und für Sicherheitsuntersuchungen im Einsatz [1]. Der Messbereich dieses Instrumentes wurde auf tiefe Reaktionstemperaturen bis  $-60^\circ\text{C}$  ausgedehnt [2]. Die Aussagegenauigkeit der Methode wurde am Beispiel der in der chemischen Literatur hinreichend beschriebenen Äthanolyse von Acetylchlorid überprüft [3]. Anschliessend wurde das Gerät zur Untersuchung der rasch ablaufenden aminolytischen Kondensationsreaktionen organischer Säurean-

hydride eingesetzt. Im Referat wurde über die apparative Entwicklungsarbeit, die Eichung der Apparatur sowie über die Ergebnisse ihres Einsatzes bei der Untersuchung der oben erwähnten Reaktionen berichtet.

#### Literatur

- 1 W. Regenass: *Thermochimica Acta*, 20 (1977) 65-79.
- 2 W. Kanert: Dissertation, Basel 1977.
- 3 Euranto und Leimu: *Acta Chem. Scan.* 20 (1966) 2028.

### Ermittlung des Wärmedurchganges in Rührkesseln

M. Bürlü, Ciba-Geigy AG, Chemie-Ingenieurtechnik, Basel

Bei der Übertragung von chemischen Verfahren in den technischen Massstab besteht Interesse an Voraussagen über die Wärmeübertragung. Für den Wärmeübertragungskoeffizienten an Rührkesselwänden gilt die bekannte Beziehung

$$\alpha = \text{const.} \frac{\lambda}{D} Re^{2/3} Pr^{1/3} \quad (1)$$

Darin bedeuten  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit,  $D$  den Kesseldurchmesser,  $Re$  die Reynoldszahl und  $Pr$  die Prandtlzahl. Durch Umgruppieren von (1) resultiert die Beziehung

$$\alpha = z \cdot \gamma \quad (2)$$

in welcher  $z$  nur geometrische Faktoren enthält (also ein Charakteristikum des Kessels ist) und  $\gamma$  nur Stoffdaten als Faktoren besitzt, also ein Charakteristikum des Kesselinhaltes ist [1].

$z$  kann für bestimmte Kessel ein für allemal ermittelt werden. Der Stoffwert  $\gamma$  lässt sich aus den Stoffdaten berechnen, doch sind einige der darin eingehenden Grössen (wie z. B. die Wärmeleitfähigkeit) für typische Reaktionsgemische nicht leicht zugänglich. Viel einfacher ist es, den Stoffwert  $\gamma$  experimentell zu bestimmen. Dies ist im Wärmeflusskalorimeter (WFK) [2] besonders leicht möglich.

Gemessen wird im stationären Zustand durch Zuschalten einer elektrischen Heizung im Kesselinnern und gleichzeitigem Kühlen im Doppelmantel. Die zugeführte Heizleistung  $\dot{Q}$  wird durch die Wärmeaustauschfläche  $F$  mit der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  als treibende Kraft abgeführt. Der Wärmedurchgangskoeffizient  $K$  des Testreaktors (WFK) wird für variierte Tourenzahlen  $n$  nach der Gleichung  $k = \dot{Q}/F \cdot \Delta T$  berechnet und in der Wilson-Darstellung [3] gegen  $n^{-2/3}$  aufgetragen. Dieser Darstellung kann der Filmkoeffizient  $\alpha_i$  direkt entnommen werden. Aus  $\alpha_i$  und dem bekannten  $z$ -Wert des WFK errechnet sich der Stoffwert  $\gamma$ . Mit  $\gamma$  und dem  $z$ -Wert des technischen Rührkessels erhält man den Wärmeübergangskoeffizienten im Kesselinnern. Damit und mit den bekannten (inhaltsunabhängigen) Widerständen der Kesselwand und des Kesselmantels errechnet sich die Wärmedurchgangszahl im technischen Massstab.

#### Literatur

- 1 E. Jehle und V. Oeschger: Ciba-Geigy, unveröffentlicht.
- 2 W. Regenass: *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 65-79.
- 3 E. E. Wilson: *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, 37, 47 (1915).

### Einsatz thermoanalytischer Methoden zur Bestimmung sicherer Arbeitsbedingungen für chemische Prozesse

F. Brogli, Wissenschaftliche Zentralstelle für Sicherheitsfragen der Ciba-Geigy AG, Basel

Bei chemischen Prozessen wie z. B. chemischen Reaktionen, Destillieren, Trocknen und Lagern von Chemikalien besteht das Risiko, dass – unter ungünstigen Bedingungen – der Prozess selbst einen unerwünschten Verlauf nimmt oder dass gefährliche Folgereaktionen ausgelöst werden (Produktaustritt, Kesselexplosion).

An Hand eines Beispiels aus der Praxis wird illustriert, wie sich mit Hilfe von präparativer Wärmeflusskalorimetrie, Simulationsrechnungen und Wärmestauversuchen optimale, thermisch sichere

Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Dosierzeit, Konzentration) finden lassen.

Im speziellen werden die gängigen Methoden zur Bestimmung

der thermischen Stabilität von Chemikalien und Reaktionsmassen diskutiert und die Konsequenzen, die sich aus der Theorie der thermischen Explosion ergeben, dargelegt.

## Der Wirtschaftsverlauf der Chemischen Industrie 1977\*

Die chemische Industrie, die rund 85% ihrer Produktion exportiert, konnte in den ersten zehn Monaten 1977 die Ausfuhr um 5,7% auf 6,96 Mrd Fr. erhöhen. Die Zuwachsrate ihres Auslandsatzes lag damit wesentlich unter jener der gesamten schweizerischen Exporte von 13,8%. Die Ausfuhrpreise blieben gegenüber dem Vorjahr praktisch unverändert. Der Gesamtumsatz der schweizerischen Chemieindustrie ist in den Monaten Januar bis Oktober 1977 gegenüber der entsprechenden Vorjahresperiode um schätzungsweise 6% gestiegen, während die Produktion das Vorjahresniveau nur knapp übertraf. Die Ertragslage dürfte sich gesamthaft nur unwesentlich verändert haben.

### Chemische Grundstoffindustrie

Der mengenmässige Absatz der chemischen Grundstoffindustrie hat sich etwas erhöht, ohne jedoch das Rekordniveau des Jahres 1974 zu erreichen. Einer leichten Nachfragebelebung im Inland stand eine stärkere Expansion der Exporte – insbesondere in die USA, die EG- und die Ostblockländer – gegenüber.

Die Verkäufe fielen je nach Produktgruppen erneut unterschiedlich aus. Der Absatz von Schwefelsäure stieg sowohl im Inland wie auch im Ausland, allerdings bei stark gedrückten Preisen. Die Einkaufspreise für die entsprechenden Rohstoffe – Pyrit und Schwefel – waren relativ stabil. Die Verkäufe von Aluminiumsulfat konnten angesichts des verstärkten Importdrucks aus den Ostblockländern nur geringfügig erhöht werden. Bei Phosphaten ist der Inlandabsatz trotz der starken ausländischen Konkurrenz leicht gestiegen. Die Ablieferungen von Chlorprodukten und Chlorderivaten sowie von Chemikalien für die Abwasserreinigung bewegten sich etwa auf dem Vorjahresniveau. Demgegenüber hat sich 1977 der Inlandabsatz von Düngemitteln dank weitgehend stabiler Rohstoffpreise besser entwickelt als im Vorjahr. Allerdings bewirkten die nach wie vor hohen Importe einen erheblichen Preisdruck.

Günstiger als 1976 entwickelte sich sowohl der mengenmässige als auch der wertmässige Absatz von Siliciumcarbid und Graphit, was zu einer besseren Ertragslage in diesen Sparten führte. Bei den organischen Grundchemikalien – vor allem bei Lösungsmitteln – hielt der ausgeprägte Preiskampf unvermindert an. Dagegen blieb die Nachfrage nach Zwischenprodukten der Pharma-, Farben- und Pigmenthersteller unverändert gut. Auch der Absatz

von Vorprodukten für die Agrochemie nahm wieder zu. In der Sparte Kunststoffe entwickelte sich der Geschäftsgang bei Spezialprodukten und Dispersionen relativ gut, während der Verkauf von Massenprodukten, insbesondere Polyvinylchlorid, unter einem beträchtlichen Preisdruck importierter Güter litt.

Die Aussichten für 1978 werden sehr zurückhaltend beurteilt. Aufgrund der eher rückläufigen Nachfrage der weiterverarbeitenden Industrie nach chemischen Grund- und Rohstoffen dürften die Ergebnisse des Jahres 1977 sowohl in mengenmässiger als auch in preislicher Hinsicht nur knapp erreicht werden.

### Farbstoffindustrie

Nachdem sich der Geschäftsgang im ersten Halbjahr 1977 ungefähr im Rahmen des Vorjahres entwickelt hat, schwächte er sich im zweiten Semester wegen des erneut gestiegenen Schweizerfrankenurses merklich ab. Einer während des ganzen Jahres schleppenden Nachfrage aus der Textilindustrie stand eine günstige Absatzentwicklung in der Automobilindustrie gegenüber. Trotzdem haben die wertmässigen Farbstoffexporte in den ersten zehn Monaten 1977 per Saldo um 4,9% auf 1,22 Mrd Fr. abgenommen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Ausfuhr in der gleichen Periode des Vorjahres um 36,0% gesteigert werden konnte. Die Ausfuhrpreise lagen im Durchschnitt um rund 2,4% über dem Vorjahresniveau. Die Umsätze der gesamten Farbstoffindustrie erreichten 1977 ungefähr den Stand von 1976. Die Ertragslage hat sich nur unwesentlich verändert. Im Jahre 1978 dürften die Vorjahresergebnisse geringfügig übertroffen werden.

### Pharmazeutische Industrie

Bei den pharmazeutischen Erzeugnissen, deren wertmässiger Anteil an der schweizerischen Chemieproduktion rund 45% beträgt, sind die Exporte in den ersten neun Monaten 1977 mit einem wertmässigen Wachstum von 11,9% auf 1,14 Mrd Fr. befriedigend ausgefallen. Die Zuwachsrate liegt damit nicht nur über dem Durchschnitt der gesamten Chemieexporte, die wertmässige Ausfuhr überstieg auch das Rekordniveau von 1974. Verhältnismässig gut entwickelte sich der mengenmässige Absatz von Feinchemikalien. Allerdings waren die Preise infolge der weltweiten Überproduktion gedrückt. Zufriedenstellend verlief auch der mengenmässige Export von Medikamenten. Die Preissituation hat sich gegenüber den Vorjahren wenig verändert. Auf den Exportmärkten bestehen praktisch ausnahmslos staatliche Preiskontrollen. Dies hat zur Folge, dass die Preise über längere Zeit hinweg blockiert sind und damit den steigenden Ko-

\* Aus «Schweizerisches Wirtschaftsjahr 1977, SBG-Schriften zu Wirtschafts-, Bank- und Währungsfragen» Nr. 53, S. 64–68, Schweizerische Bankgesellschaft, Zürich 1977, mit freundlicher Genehmigung entnommen.

Tabelle 1: Exporte der schweizerischen chemischen Industrie

Produkte	1974	1975	1976	Januar–September		Veränderung %
				1976	1977	
	Millionen Franken					
Farbstoffe	1688,7	1193,0	1531,7	1159,3	1105,8	– 4,6
Pharmazeutika	1811,5	1665,0	1746,2	1301,6	1445,2	+ 11,0
Kosmetika und Parfümerieartikel	71,4	64,4	65,3	47,1	62,3	+ 32,3
Andere Chemikalien	4317,6	4146,3	4476,5	3392,1	3662,3	+ 8,0
Total	7889,2	7068,7	7819,7	5900,1	6275,6	+ 6,4

sten nicht angepasst werden können. Aufgrund dieser Situation dürfte sich 1977 die Ertragslage gegenüber dem Vorjahr eher verschlechtert haben. Die pharmazeutische Industrie steht jedoch nicht nur hinsichtlich der Preise unter vermehrtem staatlichen Einfluss, sondern auch in bezug auf den Patent- und Markenschutz.

Als Folge des kontinuierlich steigenden Frankenkurses sind Produktionsverlagerungen ins Ausland nicht ganz auszuschliessen, doch sind Existenz und Standort der pharmazeutischen Industrie in der Schweiz nicht in Frage gestellt. Für 1978 ist kaum mit einem Wachstum der Spezialitätenumsätze zu rechnen. Demgegenüber erwartet die pharmazeutische Industrie bei den Feinchemikalien erneut eine Absatzzunahme.

### Seifen- und Waschmittelindustrie

Das Umsatzwachstum der Seifen- und Waschmittelindustrie hat sich unter dem Einfluss struktureller Faktoren weiter verflacht. Im ersten Halbjahr 1977 wurden in der Schweiz lediglich 1,9% mehr Seifen und Waschmittel verkauft als im gleichen Zeitraum des Vorjahres. Die stagnierende Bevölkerungszahl sowie das zum Teil preis- und umweltbewusstere Verhalten der Verbraucher sind entscheidende Ursachen für die Marktsättigung. Zudem wird der Waschmittelverbrauch durch die genaueren Dosierungsvorschriften beschränkt. Diese zuerst freiwillig auf Initiative der Industrie auf den Packungen angebrachten Vorschriften sind seit dem 1. Juli 1977 gesetzlich vorgeschrieben.

Dank der weiteren Verbreitung der Geschirrspül-Automaten konnte der Absatz von Maschinen-Geschirrspülmitteln im ersten Semester 1977 um 10,8% gesteigert werden. Auch der Verkauf von Waschhilfsmitteln hat mit 5,3% überdurchschnittlich zugenommen. Dagegen hat der Markt für pulverförmige und flüssige Waschmittel, auf den 54% des gesamten Umsatzvolumens dieser Branche entfallen, die Sättigungsgrenze erreicht. Trotz intensiver Verkaufsförderung lag der Absatz dieser Produkte nur um 0,1% über dem Vorjahresniveau. Die Nachfrage nach herkömmlichen seifenhaltigen Erzeugnissen war weiterhin rückläufig. Die Absatzeinbussen bei Toilettenseifen betragen 1,6%, bei Haushalts- und Industrieseifen 4,7% und bei Scheuermitteln 6%.

Angesichts der geringen Expansionsmöglichkeiten dieses Industriezweiges werden sowohl das Umsatzergebnis als auch die Ertragslage im Jahre 1977 als befriedigend beurteilt. Der auf einem stagnierenden Markt bei steigendem Kostendruck ausgelegene Kampf um die Marktanteile dürfte sich allerdings 1978 verstärkt auf die Margen auswirken.

### Kunststoffindustrie

#### *Kunststofferzeugung*

Der Geschäftsgang in der kunststofferzeugenden Industrie hat sich 1977 erneut gebessert, wobei allerdings das Niveau von 1974 noch nicht erreicht wurde. Der gesamte Inlandverbrauch ist gegenüber dem Vorjahr um rund 16% auf etwa 384000 t gestiegen. Da die zusätzliche Nachfrage vorwiegend durch einen massiven Lagerabbau gedeckt wurde, ist die Produktion nur um 4%

ausgedehnt worden. Einer starken Zunahme der Importe um rund 18% stand eine Erhöhung der Exporte um lediglich etwa 7% gegenüber. Die Verkaufspreise im Inland gingen im Durchschnitt eher zurück. Die Umsätze haben daher nicht im gleichen Ausmass wie der Verbrauch zugenommen. Die Ertragslage hat sich gegenüber dem Vorjahr leicht verschlechtert. Im Jahre 1978 dürften die Vorjahresergebnisse leicht übertroffen werden.

#### *Kunststoffverarbeitung*

In diesem Bereich der Kunststoffindustrie hat sich 1977 der Geschäftsverlauf ebenfalls günstiger als im Vorjahr entwickelt. Die Umsätze stiegen um 10%, während die Produktion sogar um 15% zunahm. Die Lieferungen an die Bauindustrie (Umsatzanteil 30%) haben im Zusammenhang mit einem verstärkten Renovationsgeschäft merklich zugenommen. Dagegen hat sich die Nachfragezunahme aus der Verpackungsindustrie – deren Anteil am Gesamtumsatz etwa 24% beträgt – verflacht. Die Verkaufspreise schwächten sich tendenziell etwas ab. Die Erträge haben daher das Vorjahresniveau nur knapp erreicht. Aufgrund des gesamthaft etwas besseren Geschäftsganges erhöhten sich die Investitionen um 5%, während der Personalbestand unverändert geblieben ist. Für 1978 wird eine erneute Zunahme von Umsatz und Produktion erwartet.

### Lack- und Farbenindustrie

Die Absatzlage hat sich erstmals seit 1974 wieder gebessert. Die Talsohle dürfte damit durchschritten sein. Der mengenmässige Absatz stieg in den ersten neun Monaten 1977 gegenüber der Vorjahresperiode um 4,1% und der Umsatz sogar um 5,2%. Gegenüber 1974 ergab sich allerdings immer noch ein Rückgang von 12,1% bzw. 5,6%. Als Folge strukturell bedingter Nachfrageverschiebungen hat sich der Anteil des Baumalerhandwerks am gesamten Absatz um 3% auf 47% jener der Holzverarbeitenden und der übrigen Industrie um 6,7% auf 17,8% erhöht. Gleichzeitig sank die Quote der metallverarbeitenden Industrie (Maschinen-, Elektroindustrie, Apparatebau, Metallwaren) um 7,2% auf 18,8%. Sowohl die Bruttoerträge als auch der Cash flow entwickelten sich wegen des Absatzzrückganges und des enormen Preisdrucks sowie des verhältnismässig hohen Fixkostenanteils erneut unbefriedigend. Die Lack- und Farbenindustrie dürfte damit im dritten aufeinanderfolgenden Jahr von der Substanz gezehrt haben. Trotz des starken Konkurrenzkampfes hat sich die Unternehmensstruktur wenig verändert. Der Marktanteil der fünf grössten Unternehmen der Branche stieg von 37,2% im Jahre 1973 geringfügig auf 37,5% im Jahre 1976. Bei den zehn grössten Firmen betragen die entsprechenden Quoten 60,6% (1973) bzw. 61,3% (1976).

Für das kommende Jahr sind noch keine Anzeichen einer grundlegenden Erholung erkennbar. Zudem muss damit gerechnet werden, dass die Rohstofflieferanten zum Teil erhebliche Preiserhöhungen durchsetzen werden. Um eine erneute Verschlechterung der Ertragslage zu verhindern, dürfte im Laufe des Jahres 1978 eine Anpassung der Endverkaufspreise unumgänglich werden.

### Noch langer Weg bis zur grosstechnischen Nutzung von Bioenergie

Auf einer Bioenergie-Tagung des G. Duttweiler-Instituts bei Zürich plädierte Nobelpreisträger *M. Calvin* (Berkeley/USA) wie die meisten anderen Referenten für eine verstärkte Nutzung der Sonnenenergie in regenerierbaren Systemen über die sehr effiziente Photosynthese. Er schlug dazu Plantagen in halbariden Gebieten vor für eine neu aufgefundene, sehr schnell wachsende Pflanze, die eine Kohlenwasserstoff-Emulsion in ihren Zellen produziert. Diese Emulsion lasse sich voraussichtlich zu einem erdölähnlichen Energieträger mit einem Endpreis von 20\$/barrel konvertieren. Sehr kritisch beleuchtete Calvin die Energiesituation in den USA: Die Entdeckungsrate für Erdgas/Erdöl gehe stark zurück. Die verstärkte Nutzung der riesigen Kohlevorkommen

für Energiezwecke – entsprechend den Zielen von Präsident Carter – sei aus ökologischen Gründen (CO<sub>2</sub>, polyzyklische Aromaten) nicht sinnvoll. Ausserdem sei die Kohle als Rohstoffreserve für die Chemie notwendig.

Auf langfristige Möglichkeiten der Gewinnung von Bioenergie – so z.B. durch H<sub>2</sub> produzierende Blaualgen oder die Rhodopsin-Membran des Halobrium-Bakteriums als Protonenpumpe – sowie auf die heutigen, technisch realisierten Verfahren zur lokalen Energiegewinnung aus organischen Abfällen (Biogas, Alkohol als Treibstoffzusatz in Brasilien etc.) sind bald Publikationen zu erwarten.

EC

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Chronik

### Ernennungen

Am 1. Januar hat Prof. Dr. rer. nat. *Ernst Biekert*, Vorstandsvorsitzender der Knoll AG, Ludwigshafen, und Leiter der Sparte Pharma der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, das Amt des Präsidenten der Gesellschaft Deutscher Chemiker übernommen. Er tritt die Nachfolge von Prof. Dr. *Oskar Glemser*, Göttingen, an, der turnusgemäss aus diesem Amt ausgeschieden ist.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft*. 23. Februar 1978: Professor Dr. *J. Ficini* (Université Pierre et Marie Curie, Paris), Recent Results in Regio- und Stereoselective Synthesis of Natural Compounds (um 16.45 im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannis-Ring 19).

*Berner Chemische Gesellschaft*. 22. Februar 1978: Professor Dr. *A. Pletscher* (F. Hoffmann-La Roche + Co. AG, Basel), Über die Wirkung der Neuro-Psychopharmaka (um 17.15 Uhr im Hörsaal 481 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3).

*Chemische Gesellschaft Fribourg*. 21. Februar 1978: Dr. *A. Meyer* (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Neuere Entwicklungen in der Farbphotographie. – 28. Februar 1978: Professor Dr. *R. Nitsche* (Kristallographisches Institut der Universität Freiburg im Breisgau), Ferroelastische und ferroelektrische Eigenschaften des Antimonoxidiodids  $Sb_2O_7I$  (jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute, Pérolles).

*Chemische Gesellschaft Zürich*. 22. Februar 1978: Professor Dr. *I. Fleming* (University Chemical Laboratory, University of Cambridge, England), Some Uses of Silicon Compounds in Organic Synthesis (um 17.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes (Altbau) der ETH Zürich).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich*. 23. Februar 1978: *A. Kaempf* (Kodak S. A., Lausanne), Umweltschutzprobleme in der Photographie (um 17.15 Uhr im Hörsaal F82, Clausiusstrasse 25).

*Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne*. 22. Februar 1978: Professor *F. Arcamone* (Ricerca Chimica, Farmitalia, Stabilimento di Milano, Viale E. Bezzi 24, 20146 Milano, Italien), Synthesis of antitumor anthracycline glycosides related to adriamycin (um 17.30 Uhr im Auditoire B100, Ecole Polytechnique Fédérale, Avenue de Cour 33, Lausanne).

### Ausland

#### Fortbildungsprogramm Chemie 1978

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker führt in Zusammenarbeit mit der DECHEMA 1978 insgesamt 98 Fortbildungskurse durch. Das kürzlich als Sonderdruck erschienene Jahresprogramm mit Teilnahmebedingungen und Kursgebühren kann angefordert werden bei der *Gesellschaft Deutscher Chemiker – Abt. Fortbildungskurse – Postfach 900440, D-6000 Frankfurt/Main 90, Telefon: 0049/611/79171*.

### World Chromatography Conference

29. bis 30. Juni 1978, Anglais Hotel, Stockholm, Schweden. Anmeldungen und Auskünfte: *Anglais Hotel, Humlegardsgaten 23, S-102 44 Stockholm, Schweden, Telefon: 08/249900, Telex: 19475*.

### Mailänder Chemieausstellung 1978

Die im Dreijahreszyklus stattfindende Mailänder Internationale Chemieausstellung (6. RICH) wird vom 21. bis 25. November 1978 zusammen mit der alljährlich abgehaltenen Apparatebau-Ausstellung MAC und gleichzeitig mit der 15. BIAS, der Biennale für Mess- und Regeltechnik, veranstaltet.

## Buchbesprechungen

### Organische Chemie. Struktur, Stoff, Reaktion. Lehrband

Von *H. R. Christen*. 1. Lieferung: Methodik und Didaktik. IV + 132 Seiten, in Ringordner. Verlag Diesterweg-Salle. Preis DM 18,-.

Es ist sehr begrüßenswert, dass zum Lehrbuch ein Lehrband erschienen ist, der wertvolle Anregungen zur Gestaltung des Unterrichts enthält, und dies nicht nur für Junglehrer! Bereits die äussere Form des Ringordners, in den die angekündigten Ergänzungen aufgenommen werden können, zeigt, dass der Autor keineswegs anstrebt, den Lehrer in ein starres System einzu-zwängen; vielmehr sollen fortwährend neue Möglichkeiten für einen zielgerichteten und anregenden Chemieunterricht aufgezeigt werden.

Im einleitenden Kapitel stehen allgemeine Gesichtspunkte betreffend das Vorgehen im Unterricht (es wird mit Pädagogemärchen, dass der Lernende sämtliche genialen Einfälle von Generationen von Chemikern in der kurzen Unterrichtszeit nachvollziehen könne, unbarmherzig aufgeräumt); diese Gedanken sollte jeder Lehrende zur Kenntnis nehmen. Daneben enthält die Einleitung wertvolle Ergebnisse der praxisorientierten Lernpsychologie, die am Gegenstand des Lehrbuches konkretisiert werden.

Der Lehrband folgt der Stoffeinteilung des Lehrbuches. Zu jedem Kapitel werden vorerst die *Unterrichtsabsicht*, dann die *Lernziele* und endlich *methodische Hinweise* formuliert. Wenn auch kaum ein Lehrer genau nach diesen Hinweisen arbeiten wird, könnte sich gerade dieses konkrete Beispiel fruchtbringend auf die Unterrichtstätigkeit auswirken: zuerst muss sich nämlich der Lehrende darüber klar werden, was er eigentlich mit seinen Schülern erreichen will; erst dann kann er sich überlegen, wie seine Ziele zu erreichen sind. Ideal erscheinende Wege können dann leider oft nicht eingehalten werden, weil die Unterrichtszeit limitiert ist.

Neben gut ausgewählten Unterrichtsexperimenten enthält der Band die Lösungen der Übungsaufgaben und der Multiple Choice-Fragen des Lehrbuches. Der Lehrband kann jedem Lehrenden sehr empfohlen werden.

*A. Arni*

### Organische Chemie. Struktur, Stoff, Reaktion

Von *H. R. Christen*. X + 266 Seiten. Verlag Diesterweg, Salle, Gebunden DM 16,80.

Um es gleich vorweg zu nehmen: die hervorragende graphische Gestaltung mit den zahlreichen ausgezeichneten Illustrationen

stehen in gutem Einklang mit dem Inhalt. Konsequenterweise werden die Stoffeigenschaften wie Härte, Viskosität, Schmelz- und Siedepunkte, Löslichkeitsverhalten usw. als Ausdruck der «molekularen Struktur» dargestellt; auch das Reaktionsverhalten wird strukturell begründet, so dass der Lernende nicht scheinbar zusammenhanglose Einzelfakten unverstanden auswendig zu lernen hat, sondern eine Einsicht in die Mechanismen organischer Reaktionen erhält.

Besonders lobend muss der Praxisbezug des Buches erwähnt werden: stets wird auf die Bedeutung der chemischen Produkte für den Alltag hingewiesen. Gleichzeitig wird aber stets betont, dass eine ungehemmte Steigerung des Lebensstandards seine Schatten vorauswirft: den Umweltproblemen und den hier liegenden Gefahren wird grosse Beachtung geschenkt, ebenso dem Raubbau an den Rohstoffreserven der Menschheit (Erdöl etc.); hier fehlt es nicht an einprägsamen Beispielen: aus 100 Litern Benzin könnten z.B. 21 Polyesterhemden oder 200 Strumpfhosen gemacht werden.

Durch eingestreute Übungsaufgaben wird die Theorie aufgelockert und der Lernende wird dazu angehalten, das Gelesene zu überdenken. Nicht alle Übungsaufgaben sind jedoch mit dem zuvor behandelten Stoff allein lösbar; ob dies nun den Lernenden zu weiterführendem Studium anregt oder aber entmutigt, wird die Erfahrung zeigen. Leider wurden beim Satz die Nummern der Antworten zu diesen Übungsaufgaben teilweise verwechselt, was den Lernenden verunsichern wird; hier muss eine Korrigenda Abhilfe schaffen. Am Ende jedes Kapitels gestatten es Multiple Choice-Fragen, eine Lernzielkontrolle vorzunehmen, was für einen erfolgreichen Lernprozess unumgänglich ist.

Das gelungene Werk kann als Hilfsmittel für einen modernen und praxisbezogenen Chemieunterricht vorbehaltlos empfohlen werden. Die Meinung hingegen, es sei bereits für 15- bis 16jährige geeignet, dürfte infolge des doch recht anspruchsvollen Stoffs und der beschränkten Unterrichtszeit zu optimistisch sein.

A. Arni

### Chemie – Repetitorium Allgemeine und Anorganische Chemie

Von W. Friedli. Teil 1: Atombau und Bindungslehre. 224 Seiten. Teil 2: Stöchiometrie – Reaktionstypen. 192 Seiten. Verlag Diesterweg, Salle. Teil 1: Broschiert DM 15,80, Teil 2: Broschiert DM 12,80.

Wie der Titel ausdrückt, handelt es sich bei den 2 Bänden um ein Repetitorium, d.h. die Lektüre setzt einen Lehrgang wie er an den meisten schweizerischen Mittelschulen üblich ist oder eine entsprechende Beschäftigung mit Chemie voraus.

Die Stärke dieses Repetitoriums liegt einerseits in der knappen und trotzdem weitgehend vollständigen Darbietung des Stoffes, andererseits in der originellen Anordnung von Lehrstoff (jeweils auf den geraden Seiten) und zugehörigen Fragen (auf den ungeraden Seiten). In diesem Zusammenhang seien auch die sehr klaren und gut brauchbaren Regeln erwähnt, z.B. zur Ableitung von Strukturformeln, zur Bestimmung des Dipolcharakters von Molekülen, zur Benennung von Komplexionen etc.

Druckfehler sind nur sehr wenige vorhanden. Überflüssig erscheinen die meisten Einsetzfragen («Zwischen den Molekülen wirken die [Zwischenmolekulare] Kräfte»). Die anderen Fragen sind im Schwierigkeitsgrad angemessen, es hat relativ wenig schwierige darunter. In einzelnen Fällen können gewisse Ausdrücke und Formulierungen verwirrend wirken. Einige Beispiele dazu: «Exotherm –  $\Delta H$ » sehr ungebräuchlich um zu sagen, dass  $\Delta H$  einen negativen Wert hat. Die Symbole  $\Delta G$  und

$\Delta S$  sollten der Änderung der freien Enthalpie resp. Entropie vorbehalten sein, werden aber für Gitterenergie, Gefrierpunktniedrigung und Siedepunkterhöhung gebraucht. Aussagen wie «Dieser Gleichgewichtsvorgang verläuft nicht immer vollständig» oder «Lässt man eine Säure auf ein Salz einwirken, deren Base in der Säure-Base-Reihe unterhalb der Säure steht...», könnten für gewisse Leser irreführend sein. Gleichgewichtskonstanten und Löslichkeitsprodukte sollten – gemäss den Gesetzen der Thermodynamik – dimensionslose Zahlen sein.

Diese kritischen Anmerkungen sind aber im Hinblick auf die Absicht des Repetitoriums wohl kaum als entscheidend anzusehen. Die 2 Bände können denen durchaus empfohlen werden, welche ihr Wissen über allgemeine und anorganische Chemie auffrischen oder festigen wollen.

D. Züch

### Biochemie

Von A.L. Lehninger. VIII + 721 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1975. Broschiert. Preis Fr. 74.80.

Von den vielen guten Lehrbüchern in Biochemie zeichnet sich das Werk von Lehninger in mancher Hinsicht besonders aus. Die stark betonte chemische und bioenergetische Betrachtungsweise kommt speziell dem chemisch orientierten Biochemiker entgegen. Dementsprechend treten die mehr biologischen Gesichtspunkte eher in den Hintergrund. Der Text ist sehr verständlich und z.T. spannend geschrieben, und die vielen Hinweise auf einzelne wichtige Arbeiten erlauben interessante Einblicke in die Arbeitsweise von erfolgreichen Biochemikern. Die Formeln und Figuren zeichnen sich durch Klarheit und graphische Geschicklichkeit aus.

Das Buch eignet sich vorzüglich für Studenten in Biochemie und enthält ungefähr den Stoff, den man für ein Diplom, bzw. Lizentiat, in diesem Fach voraussetzen dürfte.

P. Zahler

### Structure and Bonding

Edited by 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 1977. Vol. 32: Recent Results in the Chemistry of Transition Metal Clusters with Organic Ligands. IV + 171 pages. Bound DM 62.–.

Dieser Band ist «Novel Chemical Effects of Electronic Behavior» gewidmet und enthält 4 Aufsätze. Ein Beitrag von H. Vahrenkamp behandelt neuere Resultate der Chemie von Übergangsmetall-«Clusters» mit organischen Liganden. Nach einer Übersicht über allgemeine Aspekte der Chemie von Metall-Clustern wird eine grössere Zahl von Verbindungen individueller Metalle besprochen. Die Arbeit enthält auch eine ausführliche Literaturübersicht mit über 400 Zitaten aus den Jahren 1970–75. J.A. Wilson behandelt ein verallgemeinertes konfigurationsabhängiges Bandmodell für Verbindungen von Lanthaniden und Bedingungen für Interkonfigurationsfluktuationen. Ein Aufsatz von J.N. Murrell behandelt die Potentialenergie-Oberflächen von polyatomaren Molekülen, wobei das Hauptgewicht eher darauf gelegt wurde, einen allgemeinen Überblick zu vermitteln als allzu spezielle Fragestellungen ausführlich zu behandeln. Ein kurzer Beitrag von J.A. Duffy behandelt das Thema «Optische Elektronegativität und nephelauxetischer Effekt in Oxiden», wobei das Hauptinteresse die Anwendung dieser Konzepte auf leitende, halbleitende und isolierende Metalloxide betrifft. Auf Grund der behandelten Themenkreise wird der vorliegende Band vor allem für anorganische Chemiker und Festkörperphysiker von direktem Interesse sein.



7. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie gleichzeitig mit der Internationalen Fachmesse für Oberflächenbehandlung, *Surface 78*

5. Schweizerisches Treffen für Chemie (Vortragsveranstaltung)

12. bis 16. September 1978 in Basel

Die beschriebenen modernen Aspekte der chemischen Bindungstheorie sind aber vor allem dank den sorgfältigen Illustrationen ohne weiteres auch den Nichtspezialisten zugänglich und stellen für eine breitere Leserschaft eine bereichernde Lektüre dar.

K. Wüthrich

### Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy

Edited by G. C. Levy. Vol. 2. XI + 477 pages. Verlag John Wiley + Sons Ltd., Chichester 1976. Bound £ 17.10.

Ein Jahr nach dem Erscheinen des ersten Bandes dieser neuen Fortschrittserie legt der Herausgeber G. C. Levy den zweiten Band mit acht Beiträgen namhafter Autoren vor. Sie illustrieren die enorme Breite der Anwendung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.

Im ersten Kapitel («Konformation und Struktur von Peptiden»; *Deslauriers & Smith*) werden die chemischen Verschiebungen von Aminosäuren, linearen und cyclischen Peptiden, Peptid-Hormonen und Peptid-Antibiotika behandelt. Ferner sind Anwendungen von  $T_1$ -Daten auf strukturelle Probleme erwähnt, und auf die potentielle Nützlichkeit von C,H- und C,C-Kopplungskonstanten wird hingewiesen. Eine nützliche Sammlung der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von Fettsäuren, Mono-, Sesqui- und Diterpenen sowie Isochinolin-Alkaloiden und Cumarinen präsentieren *Wenkert et al.* Das aktuelle Gebiet der biogenetischen Studien mittels  $^{13}\text{C}$ -Isotopen wird von *McInnes et al.* anhand ausgewählter Beispiele mit Einfach- und Doppelmarkierung behandelt. Weitere Kapitel befassen sich mit Biopolymeren, d.h. Proteinen, Nucleinsäuren und Polysacchariden (*Levy et al.*) sowie mit metallorganischen Verbindungen (*Gansow and Vernon*). Eine ausführliche Tabelle enthält die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von Metallcarbonylverbindungen (Lit. bis 1974).

Neben diesen vorwiegend anwendungsorientierten Übersichtsartikeln enthält der vorliegende Band noch drei Beiträge von etwas allgemeinerem Charakter. Die Funktion des Computers in der Fourier-Transform NMR-Spektroskopie wird von *Cooper* diskutiert. Ferner behandelt *Wehrli* die Zuordnung von  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen und die Strukturaufklärung mit Hilfe von  $T_1$ -Daten. Ohne Zweifel ist das Potential dieses Parameters noch nicht ausgeschöpft worden. Nach Ansicht des Referenten wird jedoch die strukturelle Information, welche aus C,H-Kopplungskonstanten erhältlich ist, in Zukunft von noch grösserer praktischer Bedeutung sein, da diese Daten rascher und genauer erhalten werden können und ihre Strukturabhängigkeit in vielen Fällen eindeutiger ist. Das letzte Kapitel von *Ellis and Ditchfield* beschäftigt sich mit der Theorie dieser Spin-Wechselwirkung, und es ist zu hoffen, dass im nächsten Band dieser ausgezeichnet konzipierten und edierten Reihe ein Beitrag über die Anwendung von C,H-Kopplungskonstanten nicht fehlen wird.

W. v. Philipsborn

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk: Borverbindungen. Band 46, Teil 15: Amin-borane und verwandte Verbindungen. XX + 170 Seiten. Hauptredakteure: K. Niedenzu und K.-C. Buschbeck. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 407,-. Im Anschluss an die im Band «Borverbindungen 14» behandelten Addukte von  $\text{BH}_3$  mit stickstoffhaltigen Molekülen werden im soeben erschienenen Band 15 weitere Amin-borane besprochen. Der ganze Band beschäftigt sich mit der Substanzklasse der Amin-Addukte von Boranen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BL}_1\text{L}_2\text{L}_3$ . Die umfangreichsten Kapitel sind dabei den Derivaten der Dihydroborane, Monohydroborane, Trihalogenborane und Pseudohalogenborane gewidmet. In jedem Kapitel dient als Ordnungsprinzip die Zahl der C-Atome des Aminpartners. Die Präsentation von Synthesen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen bzw. Verbindungsgruppen erfolgt nach dem gewohnten Gmelin-Schema. Wie bereits im vorhergehenden Bor-Band werden auch hier die

von externen Fachexperten verfassten Kapitel nicht ins Deutsche übersetzt, so dass rund die Hälfte des Bandes in englischer Sprache geschrieben ist. Die Literatur für diesen Gmelin-Teil, der im wesentlichen über Arbeiten der letzten 15 Jahre berichtet, ist bis Ende 1975 ausgewertet.

A. Ludi

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Seltenerdenelemente. Teil C: Die Verbindungen. XXVI + 259 Seiten. Hauptredakteur: H. Bermann. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 621,-.

Mit dem vorliegenden Band C5 wird die Behandlung der Verbindungen des Scandiums, Yttriums, Lanthans und der Lanthaniden fortgeführt. Und zwar werden im ersten Kapitel Verbindungen des Systems M-Cl-H, im zweiten Oxidchloride, im dritten Hydroxidchloride und Oxidhydroxidchloride, im vierten Chlorite, Chlorate und Perchlorate, im fünften Chloridfluoride und Oxidchloridfluoride behandelt; während das umfangreiche sechste Kapitel den Alkalichlorometallaten gewidmet ist. Also eine vom chemischen Standpunkt aus heterogene Sammlung von Verbindungsklassen. Die thermodynamischen Eigenschaften der Alkalichlorometallate sind in einer grossen Zahl von Zustandsdiagrammen zusammengefasst. Erstmals wird in diesem Band ein Schritt in Richtung SI-Einheiten getan, indem das Kelvin (K) als Temperatureinheit eingeführt wird. Die Literatur ist bis Ende 1976 ausgewertet.

H. U. Güdel

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Silber, Teil B7: Komplexverbindungen mit neutralen und innerkomplexbildenden Liganden, die S, Se, Te, P, As, Bi, B, Si oder Ge enthalten. Silber(II)- und Silber(III)-Komplexe. Register für B1 bis B7. Hauptredakteur: R. Keim. XVI + 430 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 786,-.

Der Band bringt eine Übersicht über zahlreiche Komplexe, die analytisch, lösungsschemisch (durch Stabilitätskonstanten) und dann und wann auch strukturell charakterisiert sind. Interessant sind Ag(II)- und Ag(III)-Komplexe; von den letzteren sind bisher nur wenige Beispiele bekanntgeworden. Mit dem vorliegenden Band (Literatur bis Ende 1974) wird das System Silber abgeschlossen. Es besteht nun aus 12 Bänden, die in der Zeit von 1970-76 erschienen sind.

P. Schindler

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk, Band 32: Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, Teil 1: Verbindungen mit Schwefel der Oxidationszahl VI. Redakteure: M. Becke und H. Bitterer. XII + 268 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 531,-.

Ein sich rasch entwickelndes Gebiet wird in diesem Band monographisch vorgestellt. Ein kurzer Blick auf die Zahl und die Mannigfaltigkeit der beschriebenen Verbindungen lässt erahnen, welche Probleme sich ergeben, wenn man versucht, hier eine vernünftige Systematik zu finden. Die grosse sachliche Kompetenz der Redaktion und der Verfasser haben zu einem Werk geführt, das wenig Wünsche offen lässt. Die Literatur ist bis Ende 1975 ausgewertet.

P. Schindler

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Kohlenstoff. Teil D4: Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen. Hauptredakteur: D. Koschel. XXVI + 271 Seiten.

Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 595,-.

Der vierte Band des Teils D eröffnet die Bearbeitung der Verbindungen von C mit S, Se und Te. Neben wenig wichtigen ( $C_3S_2$ ) oder nur massenspektrometrisch nachgewiesenen ( $CS^+$ ,  $CS^-$ ) Species werden vorab  $CS_2$  sowie die Thiocarbonate behandelt. Die letztere Verbindungsklasse wird sehr kompetent von G. Gattow präsentiert, der selber wesentlich zu ihrer Erforschung beigetragen hat. Die Literatur ist bis anfangs 1975 ausgewertet.

P. Schindler

### Global Chemical Cycles and Their Alterations by Man

Edited by W. Stumm. Physical and Chemical Sciences Report 2 (1977). 347 pages. Dahlem Konferenzen.

Le livre «Global Chemical Cycles and their alterations by man» qui constitue le deuxième rapport (et dernier en date) des Dahlem Konferenzen s'inscrit parfaitement dans la ligne de cette organisation qui a pour but de promouvoir les échanges interdisciplinaires d'information scientifique. Et, en effet, aucun sujet plus que celui-ci ne nécessite une coopération interdisciplinaire.

Il ne fait aucun doute, à la lecture de cet ouvrage, que les échanges d'informations ont pu s'effectuer dans les meilleures conditions permettant, ainsi, de réaliser une très bonne mise au point de nos connaissances actuelles dans ce domaine très controversé. Des modèles de cycles chimiques, à l'échelle du globe, des principaux éléments sont présentés. Le carbone et les combustibles fossiles y ont une place particulièrement importante, mais l'azote, le phosphore, les éléments métalliques et radioactifs sont également traités de manière développée.

Le rapport comprend deux parties: d'une part, les travaux de différents auteurs sur certains des problèmes clefs liés à la connaissance de ces cycles, et, d'autre part, les synthèses des discussions de quatre groupes de travail sur: le cycle de l'azote, les effets de la combustion des combustibles fossiles, les sources de facteurs polluants (produits de combustibles fossiles, radionucléides, métaux traces, chaleur), et les implications sociales de toute définition d'un programme énergétique.

Les quatre rapports de la deuxième partie constituent un apport très important par le fait qu'ils font la synthèse des idées des personnalités les plus qualifiées dans ce domaine. Il en résulte que, les multiples aspects d'un même problème, souvent présentés de manière unilatérale dans d'autres ouvrages, sont ici rassemblés, comparés et leur effet global évalué.

Par ailleurs, ce travail de synthèse met en évidence, et les auteurs le soulignent, notre grande ignorance dans le domaine des cycles chimiques naturels, que ce soit au niveau de l'importance des masses ou des flux de matières en présence, ou même simplement en ce qui concerne la nature des réactions chimiques qui peuvent jouer un rôle au niveau du globe. Parmi les nombreuses et intéressantes recommandations faites par les rapporteurs des différents groupes, il faut noter tout particulièrement le fait que, dans l'état actuel des choses une étude qualitative des processus responsables d'interactions entre cycles est plus utile qu'une amélioration des modèles mathématiques existants.

On pourra peut-être regretter deux lacunes dans cette intéressante mise au point. Tout d'abord, aucune évaluation systématique n'est tentée pour savoir lequel des deux aspects est le plus important pour un élément donné: son impact à l'échelle globale ou à l'échelle locale. En effet, si le cycle global du  $CO_2$  joue certainement un rôle capital, cela n'est peut-être pas aussi évident pour le phosphore ou certains éléments métalliques dont la dispersion est beaucoup moins aisée.

En second lieu, le sujet est traité essentiellement sous un angle chimique. Or, il est très difficile d'étudier l'influence de l'homme sur des cycles aussi vastes et complexes sans faire intervenir l'écologie, la sociologie, voir la politique, l'art, la philosophie et les sciences de l'éducation. Les auteurs en sont conscients puisqu'ils mettent en évidence le rôle capital de la «déforestation» dans le cycle du C, et des vitesses d'adaptation différentes des processus

physiques, chimiques, biologiques et sociaux. Le dernier rapport, en particulier, tente de prendre en considération l'aspect social. Le lecteur reste cependant sur sa faim dans ce dernier domaine, bien que, en raison de l'ampleur et de la difficulté du sujet, il ne puisse être question d'en faire un reproche aux auteurs.

Toutefois, compte tenu de la vocation interdisciplinaire des Dahlem Konferenzen on ose espérer qu'un nouveau rapport viendra compléter celui-ci en portant l'accent sur l'aspect éthique et sociologique des sciences de l'environnement.

J. Buffle et W. Haerdi

### Einführung in die Chemie und Technologie der Kunststoffe

Von F. Runge und E. Traeger. XIV + 682 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1976. DM 88,-.

Wie schon aus dem Titel hervorgeht, hat sich das Buch zur Aufgabe gestellt, insbesondere die Studierenden in die Chemie und Technologie makromolekularer Stoffe einzuführen. Wenn man sich dabei überlegt, dass die Theorie der Aufbaureaktionen für Makromoleküle ca. 350 Seiten umfasst, dagegen die Aggregatzustände der Polymeren und ihre Strukturabhängigkeit, also die Voraussetzung der Verarbeitungstechnologie, in ca. 35 Seiten behandelt werden, so geht schon aus dieser Feststellung hervor, dass die Synthese der Verbindungen im Vordergrund steht. Hier wird sehr stark ins Detail eingegangen und dabei bei weitem der Umfang einer Einführung überschritten. Auf der anderen Seite kann es sich jedoch nicht um eine Monographie handeln, in der der Gegenstand erschöpfend beschrieben wird; dies ergibt sich auch aus der einseitig herangezogenen Literatur.

Die Kapitel 4 und 5, nämlich der Abschnitt, der die Voraussetzungen der Überführung von Polymeren zum Werkstoff und im Kapitel 5 vom Werkstoff zum Werkstück bearbeitet, haben durchaus einführenden Charakter und sind als solche in ihrer knappen Art sehr begrüßenswert. Der spezielle Teil ist relativ einseitig ausgewählt und kann als solcher nur Hinweise für entsprechende Kunststoffe geben.

Die verlagstechnische Ausführung wie Papier und Ausstattung erfüllen nicht die bei uns gewohnten Anforderungen, und die Nomenklatur ist ebenfalls nicht in allen Ausdrücken den Vorschlägen der IUPAC entsprechend.

Das vorliegende Buch kann als Hilfsmittel zur Orientierung und Vertiefung dienen, wobei es speziell den Praktiker anspricht.

H. Batzer

### Chronologie Chemie 1800–1970

Von S. Neufeldt. VI + 359 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim/New York 1977. Gebunden DM 78,-.

Das Buch von Neufeldt vermittelt einen guten Überblick über bedeutende Entdeckungen, die Entstehung neuer Ideen und die Einführung wichtiger experimenteller Methoden aus der gesamten Chemie in den zurückliegenden 170 Jahren. Jede Eintragung beginnt mit dem Namen des betreffenden Forschers bzw. den Namen der Forscher, danach wird die Entdeckung oder das Ereignis in wenigen Zeilen beschrieben, und zuletzt werden die Erstpublikation wie evtl. auch wichtige Folgepublikationen zitiert. Es scheint, dass es dem Autor gelungen ist, in den äusserst komprimierten Texten jeweils das Wesentlichste herauszudestillieren. Die chronologische Einordnung erfolgte nach den Erstpublikationen. Natürlich bleibt es in vielen Fällen eine Ermessensfrage, was lexikonwürdig ist und was nicht, besonders wenn für 170 Jahre knapp 250 Seiten zur Verfügung stehen. Im Anhang werden 18 besonders wichtige Entdeckungen etwas ausführlicher dargestellt (mit Abbildungen). Ferner findet man ein Verzeichnis der Nobelpreisträger sowie bibliographische Hinweise. Ein Namen- und ein Sachregister erleichtert das Suchen. Summa: ein äusserst nützliches Nachschlagewerk, in dem sehr viel sorgfältige Arbeit steckt und das jedem einigermaßen historisch interessierten Chemiker leicht zugänglich sein sollte.

Hs. Nitschmann

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Uvikon LCD 725 Neuer Chromatographie-Detektor

Dieser Detektor zeichnet sich durch seine Bedienungsfreundlichkeit aus. Die Einstrahlloptik besteht aus einem «Monk-Gillison» Monochromator mit einem Arbeitsbereich von 200–850 nm, wobei die Wellenlänge digital einstellbar ist. Als Lichtquelle dient eine Wolfram-Lampe für den sichtbaren Bereich und eine Deuterium-Lampe für den UV-Bereich. Eine 4stellige LED-Digitalanzeige zeigt die photometrischen Messwerte an, eine eingebaute Bereichsumschaltung ermöglicht eine Umschaltung von 2 E bis 0,01 E volle Schreibbreite auf dem Schreiber.

Eine variable Zeitkonstante ist in 3 Stufen einstellbar. Das Besondere an diesem Detektor ist die neuartige brechungsindexfreie Durchflussküvette. Temperaturschwankungen, Druck- und Flusschwankungen sowie Gradienten können die Null-Linie nicht verschieben. Die Durchflussküvette ist druckfest bis 150 bar und hat ein Volumen von 8  $\mu$ l.



Dieses Gerät ist zu einem äusserst günstigen Preis, exklusiv bei Kontron AG, Bernerstrasse Süd 169, 8048 Zürich, erhältlich.

Leserdienst 13

### Zwei neue Analog-pH-Meter von Beckman

Beckman Instruments stellt mit den Zermatic® IV und Expandomatic® IV zwei neue, weiterentwickelte Analog-pH-Meter vor.

Leistungsfähigkeit und Messgenauigkeit konnten aufgrund moderner elektronischer Schaltungstechnik wesentlich gesteigert werden: Kürzere Ansprechzeit, geringere Drift, verbesserte Messgenauigkeit mittels Steilheitsregelung und erhöhte Betriebssicherheit durch eine «TEST»-Schaltung,



die durch Tastendruck die Gerätefunktion überprüft.

Beim Expandomatic® IV können die Spreizbereiche ohne zusätzliche Eichung umgeschaltet werden. Zur Anionenkonzentrationsbestimmung ist eine «pA»-Funktion vorgesehen.

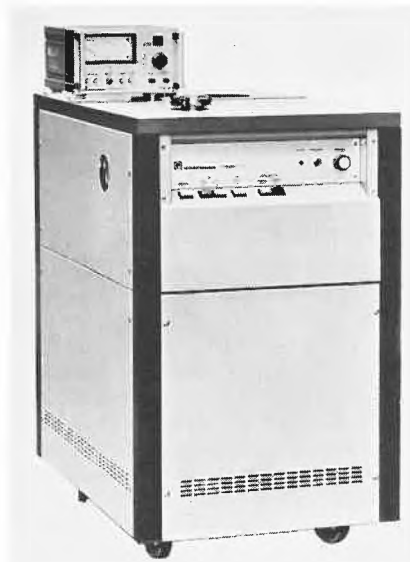
Beide Geräte verfügen über einen Schreiberanschluss.

Für weitere Informationen oder Unterlagen:

Leserdienst 14

### Ultratest F – ein neuer Helium-Lecksucher

Vollautomatische Lecksuche ab 1 mbar durch druckabhängig gesteuertes Einlasssystem. Ein Gerät für die Lecksuche an Vakuum- und Überdruckapparaturen. Mit einlassseitiger Hilfspumpe  $16 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , Hochvakuumersatz und massenspektrometrischem Nachweissystem. Die kleinste nachweisbare Leckrate liegt unter  $10^{-12}$



$\text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ . Das Gerät hat ein druckabhängig gesteuertes motorgetriebenes Einlassventil, wodurch die Lecksuche bereits bei 1 mbar Prüfingsdruck automatisch beginnt. Die auf dem Gerät stehende Bedienungseinheit wird gleichzeitig als Fernbedienung benutzt. Die maximale Leitungslänge beträgt 30 m. Das Gerät hat sehr günstige Abmessungen, geringes Gewicht und steht auf Laufrollen. An Stelle der serienmässigen Hilfspumpe können noch 30- oder  $60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ -Pumpen eingebaut werden. Durch die grosse Anpassungsfähigkeit hat dieses Gerät einen sehr breiten Einsatzbereich, der vom Forschungs- und Entwicklungslabor über die Anlagenüberwachung bis zur Serienproduktion reicht.

Ausführliches Informationsmaterial mit

Leserdienst 15

### Neuer Camag DC/HPDC Scanner, Auswertegerät für konventionelle und Zirkularchromatogramme

Die neue Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie, ob in linearer oder zirkularer Trenntechnik (U-Kammer) ausgeführt, machte die Entwicklung eines Auswertegerätes erforderlich, das sowohl den Anforderungen dieser neuen Technik entspricht als auch konventionelle Dünnschicht-Chromatogramme auswerten kann. Besonderer Wert wurde auf Vielseitigkeit, ansprechenden Bedienungskomfort und eine weitgehende Automatisierung des Messvorganges gelegt.

Das Gerät ist geeignet für Absorptionsmessungen vom kurzwelligen UV bis zum langwelligen Sichtbaren sowie für Fluoreszenzmessungen; es misst grundsätzlich in Remission. Die Messwellenlänge wird durch die Kombination von geschalteter Lichtquelle und Filter bestimmt. Dazu stehen eine Halogen-Wolframlampe und eine Hg-Lampe sowie 7 Filter zur Verfügung. Nach Einlegen des Chromatogramms wird der Messtisch mittels Handsreuerung in die Ausgangsposition für die erste Messung gefahren. X- bzw. Y-Koordinate erscheinen dabei digital in der Anzeige. Dabei und bei der Dimensionierung des Mess-Spaltes ist das Chromatogramm sichtbar, so dass alle Einstellungen leicht kontrolliert werden können. Nach Schliessen der Abdeckung werden Nullabgleich und Empfindlichkeitseinstellung vorgenommen und als Messparameter vorgewählt: Länge der Messbahn, Anzahl der Messbahnen und



Abstand der Messbahnen untereinander. Darauf führt der Scanner alle vorgewählten Messungen automatisch aus. Die Ergebnisse können entweder mit einem konventionellen Analogschreiber oder mit einem geeigneten Digitalintegrator aufgezeichnet werden.

Zur Auswertung von 5 cm bzw. 10 cm U-Kammer Chromatogrammen wird ein als Zusatz erhältlicher Rundtisch anstelle des normalen Messtisches eingesetzt. Die Messvorbereitungen beschränken sich sinnig auf die gleichen Handgriffe wie bei der Linearauswertung. Zirkularchromatogramme können in zwei verschiedenen Weisen ausgewertet werden: a) Auswertung in konzentrischen Kreisen, wobei vorgewählt werden Bahnlänge in Grad, Abstand zwischen den Bahnen in Millimeter sowie Anzahl der Messbahnen, oder b) Auswertung radial mit Vorwahl von Bahnlänge in Millimeter, Abstand zwischen den Messbahnen in Grad sowie Anzahl der Messbahnen.

Es ist vorgesehen, den Camag DC/HPDC Scanner auch mit Sonderausstattungen anzubieten, wie spezielle Lichtquelle und/oder Monochromator.

Der Scanner kostet in Standardausführung (ohne Peripheriegeräte wie Schreiber oder Digitalintegrator) SFr./DM 15000,-.

Leserdienst 16

### Mehr als zwei AAS in einem: Atomabsorptions-Spektrophotometer IL 751

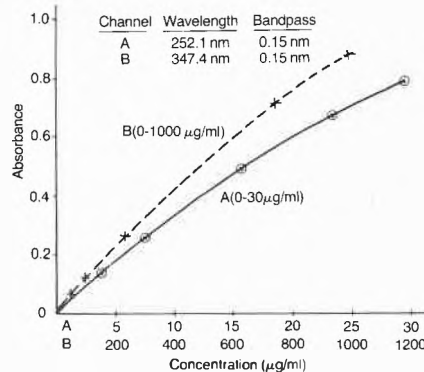
Das IL 751 ist ein echtes Zweikanalgerät mit zwei voneinander unabhängigen, hochauflösenden Monochromatoren. In gemeinsamer Flamme und mit der gemeinsamen Optik werden zwei verschiedene Elemente gleichzeitig gemessen. Dabei können die beiden Kanäle in Ein- oder Zweistrahlbetrieb mit oder ohne Untergrundkompensation betrieben werden.

Das IL 751 bietet aber noch mehr als zwei AAS' der Spitzenklasse in einem:

- Durch die Möglichkeit der simultanen Messung zweier Elemente wird die Analysendauer entscheidend verkürzt, was besonders bei Messungen mit der Graphitrohrküvette interessant ist.
- Das erforderliche Probenvolumen wird halbiert.
- Bei der Verwendung eines Elementes be-

kannter Konzentration als interner Standard wird das Resultat unabhängig vom Grad der Verdünnung der Probe (bei der Graphitrohr-Messtechnik unabhängig vom einpipettierten Volumen).

- Die Verwendung von zwei unterschiedlich empfindlichen Absorptionslinien desselben Elementes ermöglicht die Eichung des Gerätes für Messungen in einem Konzentrationsbereich von bis zu 1 : 100000 bei uneingeschränkter Genauigkeit.



Simultane Messung von Kobalt mit zwei Kanälen.

Der leistungsfähige Mikroprozessor erleichtert die Bedienung des Gerätes und führt alle Berechnungen aus, die in der AAS sinnvoll sind. Dazu gehören:

- Eichkurven-Berechnung mit 2, 3, 4 oder 5 Standards in beliebiger Reihenfolge bei bis zu 99 Messungen pro Standard,
- Berechnung von Mittelwert und Standard-Abweichung,
- Peakhöhen- und Peakflächenmessung,
- Berechnung abgeleiteter Daten (A-B, A/B),
- unabhängige arithmetische Berechnungen.

Daneben steuert der Mikroprozessor den eingebauten Drucker und kontrolliert interne Funktionen des Gerätes.

Der eingebaute alphanumerische Drucker führt Protokoll über sämtliche Eich- und Messvorgänge. Die Daten werden mit Bezeichnungen in Klartext kommentiert.

Eine Beschreibung über Anwendungsbeispiele sowie weitere Informationen über das IL 751 stehen Interessenten unverbindlich zur Verfügung.

Leserdienst 17

### Öl im Wasser

Die Firma Horiba ist vor allem durch ihre Abgas- und Luftüberwachungs-Systeme sowie Luftüberwachungsfahrzeuge weltbekannt geworden. Horiba Kyoto hat ihren internationalen Hauptsitz in Chavannes-de-Bogis in der Nähe von Genf und wurde im September 1977 gegründet. Dieser Sitz ist für die Märkte Europas (inkl. Ostländer), mittlerer Osten, Afrika sowie Indien und Pakistan zuständig.

Von Horiba stellen wir das neue OCMA-200, ein tragbares Labor zur Messung von Öl im Wasser vor:



Keine Messwertverzerrung durch Temperatur, Färbung, Öltropfen, Luftblasen oder Partikel. Standardmessbereich: 0-20 ppm. Alle Stoffe, die sich durch  $\text{CCl}_4$  extrahieren lassen und eine Absorptionsbande im Wellenlängenbereich von 3.4-3.5  $\mu\text{m}$  haben, werden bei diesem Verfahren erfasst. Hauptsächlich absorbieren Mineralöle in diesem Bereich. Wasserprobe und  $\text{CCl}_4$  werden in gleicher Menge in der Extraktionskammer des Gerätes intensiv gemischt. Das Anzeigeelement zeigt den Gehalt an Öl in ppm an. Jede Messung benötigt nur wenige Minuten. Die Gestaltung und Anordnung der Bedienelemente erlaubt sicheres und exaktes Arbeiten. Zur Rückgewinnung des Lösungsmittels findet ein mit Aktivkohle bestücktes Filtergerät Verwendung.

Das OCMA-200 bietet Ihnen viele Vorteile:

- einfache und sichere Handhabung
- grosse, gut ablesbare Anzeige
- eine Kalibrierungsflüssigkeit kann leicht selbst hergestellt werden
- das Gerät ist transportabel und daher überall einsetzbar wo 220 V, 50 Hz vorhanden sind (Netz, Generator, Batterie und Umformer)
- Geeignet zur Messung von Bilge-, Ballast- und Industrieabwasser.

Leserdienst 18

### Neuentwickeltes Quotienten-Pyrometer PB 08 von Keller zur kontinuierlichen und berührungslosen Messung der Temperatur von 700 °C bis 2200 °C

Das neuentwickelte Quotienten-Pyrometer PB 08 mit eingebautem Messumformer ermöglicht berührungslose Temperaturmessungen ab 700 °C.

Die Temperatur des Messobjektes wird dabei aus dem Verhältnis der Strahlmengen

## Was könnten Sie in der letzten «CHIMIA/Chemie-Report» verpasst haben?

### Forschung, Wissenschaft

Das neue Chemiegebäude und die Chemischen Institute der Universität Bern

**P. W. Schindler** und **P. H. Santschi**: Unsere Seen aus der Sicht des Chemikers

**U. P. Schlunegger**: Massenspektrometrie organischer Verbindungen an der Universität Bern

**E. E. Rickli**: Plasminogen and Plasmin as Key-Substances within the Fibrinolytic System

**H. Nitschmann**: Die Chemischen Institute der Universität Bern – Gestern und Heute

**E. Schumacher**: Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern

**R. Scheffold**: Institut für Organische Chemie der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern

**P. Zahler**: Institut für Biochemie der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern

### Vortragsreferate

**W. J. le Noble**: Rapid Degenerate Equilibration

**W. Oppolzer**: Stereoselektive Synthesen von Ringsystemen und Naturstoffen

### Praxis, Technik

Chemie – Studium und Beruf

Grossbritannien bald autark in seiner Energieversorgung

Zahl der Medikamente in der Schweiz

Medizinische Errungenschaften bis zum Jahr 2000

Important New Drugs in Prospect

Neue britische Stahlgießerei reduziert Schwefelverunreinigungen auf ein Mindestmass

### Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Verfahrenstechnik

Neue Firmenschriften

Neue Vertretungen

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) 2427330, 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. 79.– (Schweiz), sFr. 89.– (Ausland) inklusive Porto.

Dazu erhalte ich das erschienene Heft 1/78 kostenlos.



**BAG Brunner Verlag AG, Postfach CH-8036 Zürich**



Mit HACOBA-Qualitätsprodukten

# Reinigen Entfetten Entrostet Dekapieren

Wir lösen auch Ihre Probleme der chemischen Vorbehandlung metallischer Oberflächen im eigenen Labor und Technikum



**HA · CO · BA**

AG Chemische Fabrik  
4002 Basel, Oberwilerstr. 159, Tel. 061 382044

# Kamlok-Schnell-Kupplungen vereinfachen Ihre Flüssigkeits-Transporte.



Kamlok-Kupplungen garantieren Ihnen eine einfache, schnelle und absolut dichte Kupplung Ihrer Schlauch- und Rohrleitungen. Ob Sie chemische Flüssigkeiten, Mineralöle, Wasser, Flüssigkeiten der Lebensmittelindustrie oder Granulate transportieren – ohne Werkzeuge verbinden Sie die beiden Kupplungshälften schnell und sicher. Kamlok-Kupplungen erhalten Sie in Aluminium, Bronze, Gusseisen, rostfreiem Stahl oder Polypropylene in den Grössen 1/2" bis 8". Der Temperaturbereich erstreckt sich bis max. 230°C und der Betriebsdruck beträgt bis max. 17 bar. Die Kupplungsteile sind untereinander austauschbar. Sie sind auch als Trocken-Kupplungen (Kamvalok) lieferbar.

Gilbarco AG  
Töpferstrasse 26  
8045 Zürich  
Telefon 01 35 45 25  
Telex 54 587  
Verkaufs- und  
Servicestellen  
in der  
ganzen Schweiz

## Coupon

Sie erhalten KA  
die ausführliche Dokumentation.

Name und Adresse

---



---



---



---

# Gilbarco





**Elektroden und Laborgeräte**  
für analytische Arbeiten aus  
**Platin und Platin-Legierungen**  
**Edelmetall-Verbindungen**



**Dr. Bender & Dr. Hobein AG**  
8042 Zürich Tel. 01 261777

Leserdienst 23



## PLATINGERÄTE



TIEGEL  
SCHALEN  
TIEGELZANGEN  
DREIECKE  
ELEKTRODEN  
SCHIFFCHEN  
PINZETTEN



**USINE GENEVOISE  
DE DÉGROSSISSAGE D'OR  
GENÈVE**

Ver. G. 42



bei zwei verschiedenen Spektralbereichen ermittelt. Der Quotient ist gleichzeitig ein Mass für die Farbtemperatur. Diese Methode der Farbtemperaturmessung ermöglicht eine genaue Temperaturbestimmung unabhängig vom Emissionsvermögen des Messobjektes, sofern dieses für beide Spektralbereiche gleich ist.

Das Quotienten-Pyrometer PB 08 misst die Temperatur unbeeinflusst von Wasserdampf, Wassertropfen, Staub und Einengungen im Strahlengang. Darüber hinaus wird bei Einsatz von Prismen, bei Belägen auf Schaugläsern oder teilweise oxyd- und schlackenbedeckten Strahlerflächen das Messergebnis nicht verfälscht.

Am Ausgang des Gerätes steht ein eingepprägter Gleichstrom 0–20 mA für Anzeige, Registrierung und Regelung zur Verfügung.

Haupteinsatzgebiete des Quotienten-Pyrometers PB 08 finden sich in der Zementindustrie, Eisenhüttenindustrie, metallerzeugenden Industrie und in Wissenschaft und Forschung.

Leserdienst 25

### Altex-Pumpe, Modell 110

Die Firma Altex hat eine Low-Cost-Hochdruckpumpe für hohe Ansprüche auf den Markt gebracht.

Das Modell 110 ist eine Kolbenpumpe, die mit einem Druck bis max. 400 bar arbeitet. Das Kolben-Volumen beträgt 0,2 ml und das Totvolumen 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 kommende Teile sind aus 316er rostfreiem Stahl, Saphir, Kel-F oder Teflon.

Leserdienst 26

### Perkin-Elmer Flüssigkeitschromatographen der Serie 2 und 3 – eine Gruppe moderner, preiswerter Flüssigchromatographen

Die Perkin-Elmer Flüssigchromatographen der Serie 2 und 3 sind modular aufgebaut, deshalb können unterschiedliche, auf das jeweilige Anwendungsproblem zugeschnittene Gerätekombinationen zusammengestellt werden.

Natürlich sollte jedes neu anzuschaffende LC-Gerät den Anforderungen des Anwenders entsprechend optimal ausgelegt sein – im Hinblick auf das Anwendungsproblem, aber auch auf die Kosten des Messplatzes. Der modulare Aufbau gestattet individuell zusammengestellte Messplätze, ein Hauptvorteil der Perkin-Elmer LC-Serie 2.

Die Serie 2/1 enthält eine Doppelkopf-Kurzhubkolbenpumpe mit einer maximalen Förderleistung von 30 ml/min. Diese völlig neu für die Flüssigchromatographie entwickelte Pumpe hat nur drei bewegliche Teile, die mit Substanz in Berührung kommen. Die Perkin-Elmer Kurzhub-Kolbenpumpe ist daher ausgesprochen wartungsfreundlich.

Das Grundgerät 2/2 enthält zusätzlich ein zweites Pumpensystem, so dass die maximale Förderleistung auf 60 ml/min. erhöht werden kann. Die wichtigste Anwendung ist der lineare Gradientenbetrieb, aber auch für die schnelle Erstellung von Arbeitsbedingungen für eine isokratische Trennung und für den Betrieb mit isokratischer Mischung oder Strömungsprogrammierung ist das Zweipumpensystem nützlich. Sie können beide Grundeinheiten mit jedem kommerziellen Detektor kombinieren.

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 Thermodrucker/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 Zubehöre angeboten.

Das Modell LC 65 T besteht aus dem hochempfindlichen UV-Detektor mit variabler Wellenlänge (190 nm bis 400 nm) und einer thermostatisierbaren Säulenhalterung (bis 99 °C). Fachleute wissen, durch Erhöhung der Säulentemperatur können oft eine höhere Trennleistung und kürzere Analysenzeiten erzielt werden.

Zum bewährten UV-Detektor variabler Wellenlänge LC-55 wird ein Registrier-Zusatz LC-55S angeboten, wodurch die Registrierung von Spektren eluierter Komponenten möglich ist.

Leserdienst 27

### Neuer Beckman-pH-Elektrodenumschalter

Beckman Instruments stellt einen neuen pH-Elektrodenumschalter vor, der den Anschluss von max. vier Elektrodenpaaren an ein einziges pH-Meter ermöglicht. Dadurch werden Mehrfach-pH-Messungen vereinfacht und ein pH-Meter dient anstelle von vier Messgeräten.



Dieser neue Elektrodenumschalter, der speziell zu den Beckman-Digital-pH-Metern, Modellen 3500, 3550, 3560 und 4500, konzipiert wurde, lässt sich unter einem pH-Meter aufstellen und benötigt dadurch keine zusätzliche Arbeitsfläche.

Es können beliebige pH- und ionenselektive Elektroden angeschlossen werden.

Jedes Elektrodenpaar verfügt über getrennten Grob- und Feinabgleich für die Ei-

chung. Die Stromversorgung erfolgt über den 15 V-Zubehöerausgang des Digital-pH-Meters. **Leserdienst 28**

## Neue Firmenschriften

### Wasserstoffperoxid, Eigenschaften und Anwendung

Der Geschäftsbereich Chemie der Degussa, Frankfurt am Main, hat eine Druckschrift über «Wasserstoffperoxid, Eigenschaften und Anwendung» herausgebracht. Die Broschüre (36 Druckseiten, 20 × 26 cm) informiert zunächst über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wasserstoffperoxid. Nach Hinweisen zum Umgang mit Wasserstoffperoxid folgt ein Überblick über die wichtigsten Anwendungsgebiete, zu denen vor allem die Textil-, Zellstoff- und Papierindustrie, die chemische Industrie, die Galvanotechnik und die Metallindustrie gehören. Besondere Erwähnung finden aber auch die neueren, für den Umweltschutz wichtigen Einsatzgebiete wie die Desodorierung und Entgiftung von Abwasser und Abluft, die Desinfektion und die Kühlwasserbehandlung. Angaben über physiologische Auswirkungen, Schutzmassnahmen und Erste Hilfe runden die Ausführungen ab. Der Anhang der Broschüre umfasst Anleitungen zur analytischen Bestimmung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gehaltes, zur Herstellung verdünnter Lösungen und zum Rechnen mit verschiedenen Konzentrationen, je ein kurzes Kapitel über das Redoxpotential und die Transportvorschriften sowie eine Literaturübersicht.

Bezugsquelle: **Leserdienst 29**

### ABC der Infrarotspektroskopie

Die im infraroten Spektralbereich (IR) liegenden Rotationsschwingungsspektren sind die Sprache, in der sich organische Moleküle und ihre Bausteine zu erkennen geben. Zur Übersetzung dieser molekularen Bot-

schaften in die uns vertraute Sprache der Zahlen und Kurven dienen Infrarotspektrophotometer.

Um die Moleküle zum Sprechen zu bringen, bestrahlt man sie mit IR-Strahlung. Je nach ihrer Struktur sprechen sie in verschiedenen Dialekten, d.h. Spektralbereichen.

Die IR-Spektroskopie hat sich inzwischen in vielen Anwendungsbereichen etabliert. Es gibt zahlreiche Messmethoden für die Untersuchung von Flüssigkeiten, Festkörpern und Gasen. Verschiedene Transfermethoden erlauben eine Trennung von Substanzgemischen mit anschliessender Identifizierung der Komponenten.

Übrigens gibt es auch IR-Methoden für die anorganische Chemie. Viele Probleme in den verschiedensten Bereichen von der Kriminalistik über die Peirochemie bis zur klinischen Chemie können mit IR-Spektrometern gelöst werden. Aber man muss auch die Grenzen dieser Methodik kennen, die z.B. nicht für den Nachweis einzelner Elemente geeignet ist.

Wenn Sie sich für das ABC der IR-Spektroskopie interessieren, dann bestellen Sie die kostenlose Broschüre mit

**Leserdienst 30**

## Neue Vertretungen

### Neu bei der IG Instrumenten-Gesellschaft AG:

#### Whatman-Filterpapiere und Chromatographie-Medien

Ab 1.1.78 ist die IG der neue Generalvertreter für alle Whatman-Produkte für die Schweiz. Ab diesem Datum wird die IG Ihnen alle Whatman-Produkte ab Lager liefern können.

Seit 1745 ist der Name *Whatman* gleichbedeutend mit Spitzenqualität, wenn es um Papier geht. Laboratorien in über achtzig Ländern der Welt betrachten Filterpapiere und Chromatographie-Medien von Whatman heute als anerkannten Qualitätsmassstab.

Der Whatman-Gesamtkatalog, den Ihnen die IG gerne zustellt, orientiert Sie über: Qualitative Filterpapiere, quantitative Filterpapiere, Glasfaser-Mikrofilter, Papiere für die Chromatographie und für die Elektrophorese, Ionenaustausch-Zellulosen, Medien für die Dünnschicht- und Säulenchromatographie, Medien für die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie sowie Sonderprodukte wie Indikatorpapiere, Prüfstreifen usw.

Verlangen Sie doch einfach den Sammelkatalog mit **Leserdienst 31**

### Vertretung des Bodil-Systems

Die Firma Witronic mit Sitz in Pully und Zweigbüro in Zofingen hat mit Wirkung vom 1. Dezember 1977 die Vertretung für das *Bodil*-System der schwedischen Firma *Bofors Elektronik* übernommen.

Witronic vertreibt das Bodil-System exklusive in der Schweiz und im Fürstentum Liechtenstein. Bodil ist ein einfaches, jedoch äusserst vielseitiges System zur Überwachung und Regelung von

- Last
- Kraft
- Druck

Das Bodil-System bewirkt in Verbindung mit dem umfangreichen Programm an Bofors-Messwertaufnehmern eine einwandfreie Überwachung und Regelung des Ablaufes industrieller Vorgänge. Durch die Modulbauweise können die einzelnen Einheiten für jeden Verwendungszweck zur optimalen Kombination zusammengestellt werden.

Einige Verwendungsbeispiele geben Ihnen grob das Einsatzgebiet an:

- Lastbegrenzung
- Wiegen
- Materialprüfung
- Bahnspannungsmessung
- Messen von Hydraulikölldruck
- Messen von mechanischem Zug und Druck
- Überlastschutz

Detaillierte Prospekte stehen allen Interessenten kostenlos zur Verfügung.

**Leserdienst 32**

## Berichte, Informationen

### Der biologische Zustand der schweizerischen Fliessgewässer (Projekt MAPOS)

Auf Veranlassung des Eidg. Amtes für Umweltschutz hat die Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), Dübendorf, in den Jahren 1974 und 1975 an 453 Stellen die 270 wichtigsten Bäche und Flüsse der Schweiz untersucht. Dabei wurde deren

Zustand anhand eines äusseren, eines chemischen und eines biologischen Aspektes beschrieben. Eines der Ziele dieser Arbeiten war der Vergleich des tatsächlichen Zustandes mit dem in der bundesrätlichen Verordnung über Abwassereinleitungen vom 8. Dezember 1975 formulierten Zustand.

Die Erhebungen ergaben unter anderem, dass heute lediglich 30% der Untersuchungsstellen alle Forderungen von Artikel 1 der

genannten Verordnung erfüllen. 65 % der Messstellen wiesen die verlangte typische Zusammensetzung der tierischen Lebensgemeinschaft auf, und 80 % wurden den Anforderungen an Geruch und Geschmack des Wassers gerecht. Der unentwegt fortschreitende Ausbau des Gewässerschutzes wird dazu beitragen, die Verhältnisse noch weiter zu verbessern.

Der Bericht über diese Untersuchungen, der mit Kartenmaterial reich illustriert ist,

kann gegen Entrichtung eines Unkostenbeitrages von 10 Franken beim Eidg. Amt für Umweltschutz, 3003 Bern, bezogen werden.

AfU

### Adressbuch Deutscher Chemiker 1977/78

Dieses soeben erschienene Verzeichnis wurde herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker und dem Verlag Chemie, Weinheim/New York. Das Werk enthält neben ausführlichen Angaben über die Organe der Gesellschaft Deutscher Chemiker ein Namens- und Ortsverzeichnis mit den Anschriften der in- und ausländischen Mitglieder der GDCh. Darüber hinaus sind zahlreiche weitere Anschriften von Chemikern mit abgeschlossener Hochschulbildung, die in der Bundesrepublik oder in Westberlin wohnen, aufgenommen worden. Wie in vorigen Auflagen wird sich auch dieser Band als ein zuverlässiges Nachschlagewerk erweisen.

Adressbuch Deutscher Chemiker 1977/78, 896 Seiten, DM 78,-/DM 20,- für Mitglieder der GDCh. Verlag Chemie, Postfach 1260/1280, Pappelallee 3, D-6940 Weinheim.

### BRD besitzt die erste «Hydrogrube» Westeuropas

Mit einem Kostenaufwand von fast 120 Mio. DM hat die Ruhrkohle AG (RAG), Essen, in dreijähriger Vorbereitung ihr Bergwerk Hansa in Dortmund auf die

hydromechanische Gewinnung und Förderung von Steinkohle umgestellt. In dieser ersten «Hydrogrube» Westeuropas, die bisher mit der herkömmlichen Bergtechnik arbeitete, wird jetzt in 850 m Tiefe Kohle mit Hilfe von Wasserwerfern abgebaut und anschliessend mit Wasser durch Pipelines nach oben ins Freie gepumpt.

Die hydromechanische Gewinnung – die Kohle wird dabei mit einem Druck von 100 bar (= 100 atü) aus den Flözen herausgespritzt – eignet sich besonders für Kohleschichten in stark geneigter Lagerung, die mit der herkömmlichen Technik nicht kostengünstig zu gewinnen sind und deshalb aufgegeben werden mussten. Mit der neuen hydromechanischen Abbaumethode hofft man, beträchtliche Vorräte der steilen Lagerung auf wirtschaftliche Weise gewinnen zu können. Die Vorratslage vieler Bergwerke kann dadurch wesentlich verbessert werden. Weitere Vorteile der Hydrotechnik sind der Einsatz einfacher Betriebsmittel mit hoher Leistung und geringem Wartungsaufwand, ein reduzierter Steineanteil in der Rohkohle, staubfreier Abbau und eine grössere Grubensicherheit, da sich im Gewinnungsraum keine Bergleute aufhalten und bewegte Maschinen fehlen.

Das neue Abbaufahren hat fünf Stationen: 1. Kohleabbau durch Wasserwerfer, 2. Förderung des Kohle-Wasser-Gemisches durch Pipelines vom Abbaubetrieb zum Schacht, 3. Förderung des Kohle-Wasser-Gemisches durch Rohrleitungen im Schacht nach über Tage, 4. elektrische Steuerung und 5. Trocknung und Aufbereitung der Kohle.

Auf der Hydrogrube Hansa in Dortmund sind insgesamt 15 Millionen Tonnen Kohle für den hydromechanischen Abbau vorgesehen. Bei der geplanten Tagesförderung von 3500 Tonnen reicht dieser Vorrat für 17 Jahre, wobei in den nächsten zehn Jahren rund 8,5 Millionen Tonnen Koks-kohle abgebaut werden sollen.

Beim Bau dieser ersten Hydrogrube in Westeuropa war eine Reihe von technischen Neuentwicklungen notwendig, so unter anderem die Einrichtung einer elektronischen Prozesssteuerung für die Wasserkreisläufe. Während dem Umbau der Grube lief die konventionelle Förderung zunächst voll und erst ab Anfang 1977 mit halber Leistung weiter bis sie am 1. Oktober 1977 ganz eingestellt wurde. Gleichzeitig entstanden im Schachtbereich untertägige Grossräume mit einem Gesamtvolumen von rund 17500 m<sup>3</sup>. Mit der Umstellung konnten für die Belegschaft 1770 neue Arbeitsplätze geschaffen werden. Ein Teil der Beschäftigten ist vorgängig im Versuchsbetrieb des RAG-Bergwerkes Gneisenau bei Dortmund für die Hydrotechnik geschult worden.

Im bisherigen Probebetrieb auf Hansa und nach den Erfahrungen der vorangegangenen Versuchsbetriebe bewähren sich die hydromechanische Gewinnung und die hydraulische Förderung. Trotzdem muss diese Grube noch als Demonstrationsanlage gewertet werden, da eine Reihe von zusätzlichen Problemen gelöst werden muss, bevor die Hydrotechnik im Steinkohlenbergbau an der Ruhr auf breiterer Basis angewendet werden kann.

ki

## Chemie-Wirtschaft

### Österreichs Chemie-Konjunktur verflacht

Mit der Expansion, wie sie in der chemischen Industrie jahrelang üblich war, dürfte es in naher Zukunft vorbei sein. Diese Schlussfolgerung aus einer sorgfältigen Beurteilung der konjunkturellen Situation zieht der Fachverband in der Bundeskammer trotz der noch im ersten Halbjahr 1977 erzielten Produktionswertsteigerung von 9,9 Prozent auf 24,1 Milliarden Schilling.

Die Zuwachsraten dieser Branche bewegten sich bisher dank des allgemein verstärkten Bedarfes nach chemischen Erzeugnissen meistens über dem Durchschnitt der Gesamtindustrie. Seit Jahresmitte ist jedoch auch in der chemischen Industrie eine Abschwächung festzustellen, die nicht nur auf saisonale Produktionseinschränkungen zurückzuführen ist. Zudem lassen die Berichte aus den chemischen Industrien der westeuropäischen Länder erwarten, dass nunmehr auch die österreichische Chemie-

industrie einer eher schwierigen Zukunft entgegengieht.

Der Fachverband weist in seiner jüngsten Konjunkturerhebung darauf hin, dass fast 32 Prozent der befragten Betriebe für die nächste Zeit eine Verschlechterung ihres Geschäftsganges befürchten; knapp 66 Prozent rechnen mit einer gleichbleibenden Entwicklung und nur ein verschwindend kleiner Teil der Unternehmer erhofft sich eine Verbesserung der derzeitigen konjunkturellen Lage.

Im einzelnen meldeten 38 Prozent der Firmen einen rückläufigen Exportumsatz, während der Inlandabsatz sogar bei der Hälfte der Firmen zurückgeht.

Als Zulieferindustrie bekommt die heimische Chemiebranche zunehmend die ungünstige Situation ihrer Abnehmer auf den Exportmärkten zu spüren und auch im Konsumgütersektor ist sie mit einer stark verringerten Aufnahmefähigkeit konfrontiert. Im Inland wie auch auf den Auslandsmärkten macht sich wegen der nachlassenden Nachfrage und der daraus resultieren-

den wachsenden Oberkapazitäten ein starker Druck auf die Preise bemerkbar, der der Kostenentwicklung entgegenläuft und eine sehr ungünstige Entwicklung der Ertragslage befürchten lässt.

Wie aus der Produktionsstatistik des Fachverbandes für das erste Halbjahr hervorgeht, blieben in einer Reihe grosser Produktionsparten die Zuwachsraten unter dem Branchendurchschnitt, wie etwa in der Kunststoffherzeugung und der Lackindustrie; Chemiefaserherzeugung, Pflanzenschutzmittelerzeugung sowie die Seifen- und Waschmittelindustrie fielen unter das Vorjahresergebnis.

Im Aussenhandel hat sich der 1970 einsetzende positive Trend zu einem Abbau des Importüberhanges – von einem Verhältnis 2:1 auf 3:2 bis 1974 – schon in den letzten zwei Jahren wieder abgeschwächt. Vor allem bei den Fertigwaren des Chemiesektors wurde mit dem Wegfall der letzten Zollreste gegenüber der EG der österreichische Markt vom Ausland sehr intensiv bearbeitet. Den schlecht ausgelasteten Kapa-

zitäten in den Herkunftsländern entsprechend, werden die Angebote auch zu sehr gedrückten Preisen erstellt.

Bei den Chemikalien dringen die Ostländer mit ihren Produkten aus vielfach sehr gross dimensionierten Anlagen, die weit über den Eigenbedarf hinausgehen, immer stärker in die westlichen Märkte ein, was ebenfalls nicht ohne preisliche Konsequenzen bleibt.

Die verstärkte Eigenproduktion in diesen Ländern führt bei gleichzeitig zunehmender Konzentration anderer Exportländer auf den Ostmarkt dazu, dass sich das österreichische Chemikaliengeschäft – zwangsläufig und unter erheblichen Schwierigkeiten – auf andere Ansatzmärkte umorientieren muss.

UCP

### Ciba-Geigy übernimmt US-Firma

Die Ciba-Geigy Corporation in Ardsley (NY, USA) hat die American Spe Corporation in Florence (Kentucky) erworben. Diese Firma befasst sich mit dem Vertrieb und der Anwendung von «Aerolite»-Schaumstoffen auf Harnstoff-Formaldehyd-Basis, die zur Isolation von Doppelwandkonstruktionen im Hausbau dienen.

sda

## Stellenanzeigen

Wir sind ein bedeutendes, international tätiges **Unternehmen der Maschinenindustrie** in einer **Stadt der deutschen Schweiz**.

Im Zuge der Erweiterung unserer Forschung und Entwicklung suchen wir zwei

# Entwicklungs- Ingenieure

## Richtung Chemie oder verwandte Gebiete

Der **Aufgabenbereich** umfasst die Durchführung grösserer Entwicklungsprojekte auf physikalisch-chemischem Gebiet, sowie im Bereich von Kunststoff-Komponenten für die Automobilindustrie.

**Wir erwarten** ein abgeschlossenes Hochschulstudium als Chemiker oder Physiker. Spezialkenntnisse der physikalischen Chemie oder Erfahrung in der Verarbeitung von Kunststoffen sind erwünscht. Sprachen: Deutsch und Englisch.

**Wir bieten Ihnen** eine vielseitige und ausbaufähige Position in einem angesehenen Schweizer Unternehmen. Stark nach Leistung steigerbares Salär, ausgebaute Sozialleistungen, gute Zusammenarbeit im Entwicklungsteam.

Interessenten bitten wir, dem unterzeichneten Personalberater eine Bewerbung mit Lebenslauf, Zeugniskopien und handschriftlichem Begleitbrief einzureichen. Auf telefonische Anfrage erteilt er Ihnen auch gerne diskret und unverbindlich weitere Auskünfte.

### Dr. A. Gaugler

Alfred Escher-Strasse 26

8002 Zürich

Inseraten-Kenn-Nr. 003

Tel. (01) 201 16 36, Montag bis Freitag 11–12 und 16–18 Uhr.

Wir suchen

## Chemiker HTL

für unser Team, das sich mit anorganischer-analytischer Chemie im Bereich der Pflanzenqualitätsforschung befasst. Die Tätigkeit des neuen Mitarbeiters konzentriert sich auf die Untersuchung von Spurenelementen, die Ausarbeitung von Methoden, sowie auf das Gebiet der Anwendung von Isotopen für Forschungszwecke. Erforderlich ist das Diplom als Chemiker HTL.

Handschriftliche Bewerbungen sind zu richten an die **Eidg. Forschungsanstalt für Landw. Pflanzenbau Zürich-Reckenholz**  
**Reckenholzstrasse 191, 8046 Zürich**

Wir sind eine Produktionsgesellschaft in der Region Basel und beschäftigen uns mit der Herstellung und dem Verkauf von vorwiegend bituminösen Baustoffen.

Einem initiativen

## CHEMIKER HTL

bieten wir die Leitung unseres Entwicklungs-, Betriebs- und Servicelabors an.

Wir bieten:

- zeitgemässe Arbeitsbedingungen
- gute Sozialleistungen

Wir erwarten:

- Freude an der Entwicklung und Gestaltung vorhandener und neuer Produkte
- Selbständigkeit
- Führungsqualitäten
- Organisationstalent

Erfahrungen mit bituminösen Baustoffen sind von Vorteil, aber keine Bedingung.

Wenn Sie sich für diese Position interessieren, dann setzen Sie sich bitte mit uns in Verbindung. Wir erwarten gerne Ihre Bewerbung.

**CHEMISCH-TECHNISCHE WERKE AG, 4132 Muttenz**  
**Telefon 061/61 44 00**

# Forschung, Wissenschaft

## Verbesserung der Selektivität von Reaktionen durch Anwendung höchster Drücke\*

Hans Thies\*\*

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

### Abstract

The application of large pressures of 1000 to 10000 bar causes a significant increase in reaction rates and a corresponding decrease in reaction temperature. In this way decomposition of materials can be avoided and numerous new reactions become feasible. Several physico chemical factors are important and tend to work against each other. The reaction velocity constant depends on the compressibility of the reaction mixture, the difference of the partial molar volumes in transition and starting states and on solvation effects. The increase in concentration accelerates the reaction rate whilst the increase in viscosity decreases it. Special classes of reactions are described numerically. The influence of pressure on the reaction rate gives an indication of the possible reaction mechanism. The differing influence of pressure makes it possible to accelerate certain reactions selectively. For liquid phase reactions various pieces of relatively simple laboratory apparatus have been developed. Gas phase reactions require under certain circumstances complicated compressors. Up to now only a few reactions e.g. the polymerisation of ethylene have been carried out industrially. In the manufacture of special chemicals new developments are beginning.

### I. Die Eigenart von Höchstdruckreaktionen

Die Durchführung von Reaktionen unter Drücken zwischen 1000 und 15000 bar hat in den letzten Jahren ausserordentlich zugenommen. Die Bedeutung solch hoher Drücke liegt darin, dass der Druck – zunächst ganz allgemein gesprochen – die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Dadurch kann die Reaktionstemperatur so weit gesenkt werden, dass keine Zersetzung mehr auftritt. Durch den Druck werden also neue Reaktionsmöglichkeiten eröffnet. Dabei treten aber sehr verschiedenartige Nebeneffekte auf, die sich so entgegengesetzt auswirken, dass das Gesamtbild verwirrend wirkt. Um nun einen Überblick über die Möglichkeiten der selektiven Reaktionsführung durch den Druck zu gewinnen, muss zunächst auf die theoretischen Grundlagen dieser scheinbaren Widersprüche eingegangen werden.

### II. Die Einteilung in Druckbereiche

Zur Kennzeichnung der Druckbereiche hat sich in der Praxis folgende Einteilung herausgebildet:

1–	20	bar Niederdruck	Erzielung höherer Reaktionstemperaturen (Dampfdruck)
20–	100	bar Mitteldruck	Gas-Flüssig-Reaktionen (Stoff- und Wärmetransport), z. B. Hydrierungen
100–	1000	bar Hochdruck	günstige Gleichgewichtslage bei Gasreaktionen, z. B. Ammoniak-Synthese
1000–	15000	bar Höchstdruck	Selektive Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit (meist bei Flüssigreaktionen angewandt)
15000–	400000	bar Ultrahochdruck [6]	Phasenumwandlungen und Feststoffreaktionen, z. B. Diamant-Synthese
	bis 850000	bar Schockwellen [7]	

Selektivitätssteigerungen werden weniger durch Hochdruck, bei dem es in erster Linie auf die Konzentrationserhöhung der stark kompressiblen Gase ankommt, sondern durch Höchstdruck erzielt, durch den die Reaktionsgeschwindigkeit – über den Konzentrationseffekt hinaus – noch spezifisch gesteigert wird.

### III. Die widersprüchlichen Beobachtungen

Höchstdruckreaktionen sind mit Ausnahme der Polyäthylen-Synthese bisher nur im Laboratoriumsmassstab durchgeführt worden, und zwar als sehr breit angelegte Grundlagenforschung, deren technische Bedeutung für die Spezialitäten-Synthese allerdings zu erkennen ist. Es liegen bereits Erfahrungen vor, bei welchen Reaktionstypen der Höchstdruck mit Vorteil anzuwenden ist. So werden insbesondere bimolekulare Reaktionen begünstigt, bei denen neue C–C-Bindungen entstehen. Als Beispiel seien die Diels-Alder-Reaktionen erwähnt, bei denen gleichzeitig zwei neue C–C-Bindungen gebildet werden. Auch Reaktionen, bei denen Ionen gebildet werden, wie z. B. bei den Ment-schutzkin-Reaktionen zwischen tertiären Aminen und Alkylhalogeniden, werden begünstigt. Besonders stark werden Reaktionen mit sterischer Hinderung beschleunigt, was durch Temperaturerhöhung weniger gut zu er-

\* Nach einem Vortrag an der ETH-Zürich vom 21.2.77

\*\* Derzeitige Adresse: PD Dr.-Ing. Hans Thies, c/o Ciba-Geigy AG, CH-4133 Schweizerhalle, und Eidgenössische Technische Hochschule, Technisch-Chemisches Laboratorium, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich

reichen ist. Eigenartigerweise werden monomolekulare Reaktionen durch Höchstdruck meist verzögert. Bei Polymerisationen wird das bimolekulare Kettenwachstum gegenüber der monomolekularen Kettenverzweigung begünstigt; aber der ebenfalls bimolekulare Kettenabbruch wird nicht entsprechend beschleunigt. Im allgemeinen kann man damit rechnen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Höchstdruckbereich um 2–3 Zehnerpotenzen erhöht werden kann.

#### IV. Die theoretische Erklärung der gegenläufigen Druckeffekte

Die Erklärung für solche widersprüchlichen, zumindest eigenartigen Beobachtungen ergibt sich aus der theoretischen Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit. Um welche Effekte es sich bei der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit handelt, zeigt das folgende Blockschema. Charakteristisch sind der Konzentrationseffekt, die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Viskositätseffekt. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lässt sich nochmals in einzelne Terme unterteilen.

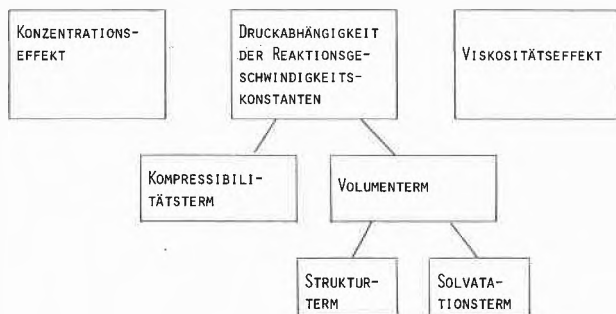
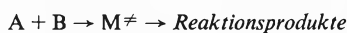


Abb. 1: Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur Herleitung der Beziehungen sei allgemein eine bimolekulare Reaktion betrachtet, bei der die Reaktanden A und B nach der Theorie des Übergangszustandes einen aktivierten Komplex  $M^\ddagger$  bilden.



Die Geschwindigkeitsgleichung für den Verbrauch der Komponente A lautet bekanntlich mit der auf die Konzentration bezogenen Geschwindigkeitskonstanten:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_c \cdot c_A \cdot c_B$$

Die Frage ist nun, wie die Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck abhängt.

##### A. Der Konzentrationseffekt des Druckes

Durch die Drucksteigerung nimmt das Reaktionsvolumen entsprechend der Kompressibilität ab [8], während sich die Konzentration erhöht und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Wie das Diagramm für Wasser zeigt, nimmt das spezifische Volumen

des überkritischen Dampfes (die drei oberen Isothermen) mit steigendem Druck ausserordentlich stark ab, das des flüssigen Wassers (die unteren Isothermen) aber wesentlich weniger stark. Als Faustregel rechnet man für Flüssigkeiten von gewöhnlicher Temperatur bei 4000 bar mit einer Volumenabnahme von 10–30%.

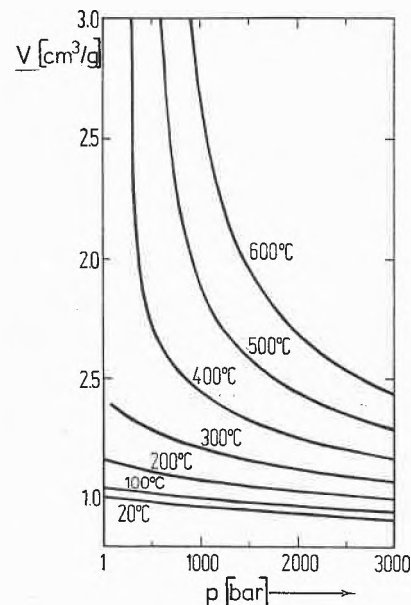


Abb. 2: Das spezifische Volumen von Wasser und Wasserdampf.

Nach dem Eindruck des Diagramms wirkt sich die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, soweit sie durch die Konzentrationserhöhung infolge der Drucksteigerung verursacht wird, mit steigendem Druck immer weniger stark aus, sie muss aber doch berücksichtigt werden. Dafür kann eine von *Tait* [9] halbempirisch entwickelte Gleichung zur Berechnung des spezifischen Volumens (mittlere Gleichung) bzw. der Dichte (untere Gleichung) von Flüssigkeiten benutzt werden:

$$-\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{C^*}{B + p}$$

$$V(p) = V_{(1)} \left[ 1 - C \lg \frac{B+p}{B+1} \right]$$

$$\frac{\rho(p) - \rho_{(1)}}{\rho(p)} = C \cdot \lg \frac{B+p}{B+1}$$

In der *Tait*-Gleichung bedeuten:

- $V_{(p)}$  = Spezifisches Volumen beim Druck  $p$
- $V_{(1)}$  = Spezifisches Volumen unter Normaldruck
- $\rho(p)$  = Dichte beim Druck  $p$
- $\rho_{(1)}$  = Dichte unter Normaldruck
- $C^*$  = lösungsmittelunabhängige Konstante
- $C$  = lösungsmittelunabhängige Konstante
- $B$  = lösungsmittelabhängige Konstante

Wie die folgende Tabelle zeigt, ist die Konstante  $C$  für nahezu alle Flüssigkeiten konstant, während  $B$  stoff- und temperaturabhängig ist.

Tabelle 1: Konstanten der *Tait*-Gleichung organischer Flüssigkeiten [2]

Flüssigkeiten	C	B/bar			
		(25°C)	(45°C)	(65°C)	(85°C)
Tetrachlorkohlenstoff	0,2119	867	837,7	622,1	-
Äthylenglykol	0,2176	2544	2363	2186	2011
Benzol	0,2159	970	829	701	-
Chlorbenzol	0,2159	1249	1098	960,9	835
Nitrobenzol	0,2159	1865	1679	1505	1342
Anilin	0,2159	2007	1798	1606	1429

Flüssigkeiten	C	B/bar			
		(0°C)	(25°C)	(40°C)	(60°C)
n-Hexan	0,2172	723,2	586,6	515,2	430,0
n-Heptan	0,2172	798,9	661,6	590,5	505,3
n-Octan	0,2172	943,5	786,6	705,9	606,9

### B. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Worauf beruht aber nun die beobachtete starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit? Sie kann nur auf der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_r$  beruhen. Nach der Theorie des Übergangszustandes ist die auf die Konzentration bezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_c$  durch die Beziehung gegeben

$$k_c = \kappa \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K_c^\ddagger$$

$\kappa$  = Transmissionskoeffizient

$k_B$  = Boltzmannkonstante

$T$  = Absolute Temperatur

$h$  = Plancksche Konstante

$K_c^\ddagger$  = Gleichgewichtskonstante des Übergangszustandes, die auf die Konzentrationen bezogen ist.

Der entscheidende Faktor ist die Gleichgewichtskonstante des Übergangszustandes, die druckabhängig ist. Diese ist ebenfalls auf die Konzentration bezogen und wird auf die Molbruchteile umgeformt.

$$K_c^\ddagger = K_a^\ddagger \cdot \left(\frac{1}{\bar{V}}\right)^{\sum \nu_i}$$

wobei  $\bar{V}$  das mittlere Molvolumen des Reaktionsgemisches und  $\sum \nu_i$  die Molzahländerung zwischen Übergangszustand und Ausgangszustand bedeutet. Die Molzahländerung wird also für bimolekulare Reaktionen  $\sum \nu_i = -1$  und für monomolekulare Reaktionen  $\sum \nu_i = 0$ . Aus der logarithmierten Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_c$  mit der freien Enthalpie  $\Delta G^\ddagger$  des Übergangszustandes einer bimolekularen Reaktion

$$\ln k_c = \ln \frac{\kappa \cdot k_B T}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} + \ln \bar{V}$$

erhält man durch Differenzieren nach dem Druck die Beziehung für die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die aufgeteilt ist in einen Volumenterm  $-\frac{\Delta v^\ddagger}{RT}$  und einen Kompressibilitätsterm

$$\frac{1}{\bar{V}} \cdot \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial \ln k_c}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta v^\ddagger}{RT} + \left(\frac{\partial \ln \bar{V}}{\partial p}\right)_T$$

Somit bewirkt der Kompressibilitätsterm mit steigendem Druck stets eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten; er ist aber im Höchstdruckbereich gegenüber dem Volumenterm sehr klein.

Bestimmend ist vielmehr der Volumenterm mit der charakteristischen Grösse  $\Delta v^\ddagger$ , dem sog. Aktivierungsvolumen, das die Differenz der partiellen Molvolumina zwischen dem Übergangszustand und den Ausgangskomponenten darstellt. Das Volumen des aktivierten Komplexes kann je nach Art der Umsetzung kleiner oder (bei monomolekularen Reaktionen ohne Solvata-tion) grösser sein als das der Ausgangskomponenten. Daher kann  $\Delta v^\ddagger$  sowohl einen negativen Wert annehmen, also einen positiven Druckeffekt hervorrufen als auch einen positiven Wert mit negativem Druckeffekt [10].

In der folgenden Abbildung sind Modellvorstellungen zur Definition des Aktivierungsvolumens dargestellt, in der oberen Zeile für bimolekulare Reaktionen und in der unteren Zeile für monomolekulare Reaktionen; in beiden sind die Molekülabstände im Übergangszustand und im Ausgangszustand eingezeichnet.

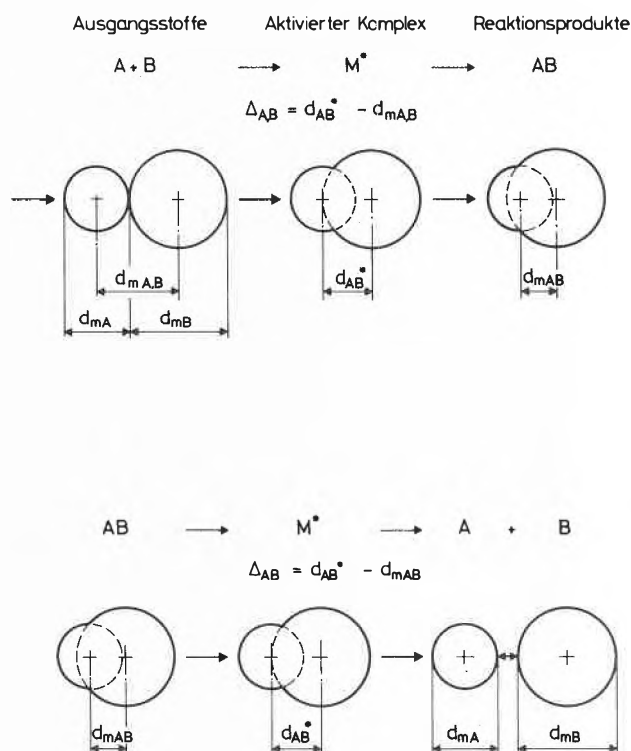


Abb. 3: Modellvorstellung zur Definition des Aktivierungsvolumens für verschiedene Reaktionstypen [11].

Als denkbarer Sonderfall folgt aus der Summe der beiden Terme (also Volumenterm plus Kompressibilitätsterm) bei bimolekularen Reaktionen mit geringem

negativem Aktivierungsvolumen, dass der stets negative Druckeffekt des Kompressibilitätsterms – die gestrichelte Kurve der Abb. 4 – bei niederen Drücken einen schwach positiven Druckeffekt im Volumenterm – die punktierte Gerade der Abb. 4 – überwiegen kann, so dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit steigendem Druck vorübergehend auch abnehmen kann (vgl. die integrierte Kurve b im unteren Diagramm für den Logarithmus des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Funktion des Druckverhältnisses).

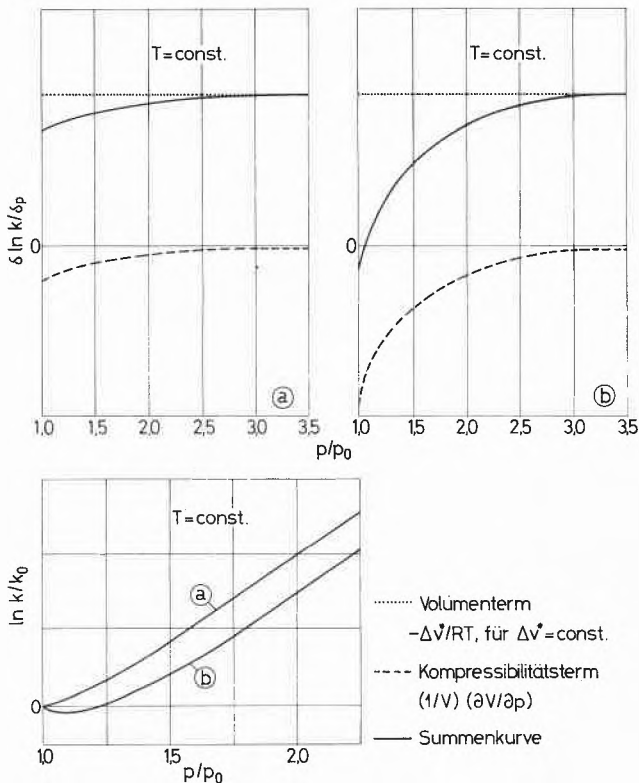


Abb. 4: Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit dem Druck bei negativem Aktivierungsvolumen [11]  
a) Verhältnisse bei normaler Grösse des Kompressibilitätsterms  
b) Verhältnisse für hohe Werte des Kompressibilitätsterms

Bei den Höchstdruckreaktionen dominiert in fast allen Fällen der Einfluss des Volumenterms. Die Kenntnis des Volumenterms ermöglicht es daher, für eine Synthese die günstigsten Reaktionsbedingungen auszuwählen. Dies ist ein wertvolles Hilfsmittel für die Formulierung von Reaktionsmechanismen, auf die später noch eingegangen wird. In der folgenden Tabelle 2 sind unter Vernachlässigung des Kompressibilitätsterms die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Funktion des Drucks für Aktivierungsvolumina von  $-30$  bis  $+30$   $\text{cm}^3/\text{mol}$  dargestellt [12]. Wesentliche Beschleunigungen der Reaktionsgeschwindigkeit sind erst dann zu erwarten, wenn die Volumenkontraktion von den Reaktanden zum Übergangszustand mehr als  $20$   $\text{cm}^3/\text{mol}$  beträgt (rund das 40fache) und die Reaktionsdrücke oberhalb  $5000$  bar liegen. Somit stellt sich die Frage, bei welchen Reak-

tionstypen stark negative Aktivierungsvolumina auftreten.

Tabelle 2: Relative Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Werte von  $\Delta v^\ddagger$  bei  $60^\circ\text{C}$

$\Delta v^\ddagger$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$k_p/k_1$ 1000 bar	3000 bar	5000 bar	10000 bar
$-30$	2,95	25,8	225	50650
$-20$	2,06	8,72	37,0	1370
$-10$	1,43	2,95	6,08	37,0
$10$	0,70	0,34	0,16	0,027
$20$	0,49	0,11	0,027	$7,3 \cdot 10^{-4}$
$30$	0,34	0,039	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$

Wie die Tabelle 3 zeigt, werden insbesondere Ionisationsreaktionen und Diels-Alder-Reaktionen im Höchstdruckbereich begünstigt [13]. Das gleiche ist der Fall bei Reaktionen mit sterischer Behinderung [14].

Tabelle 3: Aktivierungsvolumina für einige Reaktionsklassen

Reaktionstyp	$\Delta v^\ddagger$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
Radikalische Zersetzungen	0 bis $+15$
Umlagerungen (Cope-, Claisen-)	$-8$ bis $-15$
Radikalische Polymerisationen	$-10$ bis $-25$
Mentshutkin-Reaktionen	$-20$ bis $-40$
Ionisationsreaktionen	$-15$ bis $-45$
Diels-Alder-Reaktionen	$-25$ bis $-50$

In dem Volumenterm stecken aber noch weitere Einflüsse.

### C. Die Unterteilung des Aktivierungsvolumens in Struktur- und Solvatationsterm [15]

Um einen besseren Einblick in den Mechanismus einer Reaktion zu erhalten, wird das Aktivierungsvolumen zweckmässig in einen Strukturterm  $\Delta v_1^\ddagger$  und in einen Solvatationsterm  $\Delta v_2^\ddagger$  zerlegt.

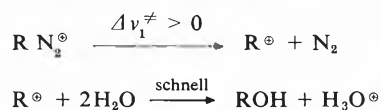
In dem sog. Strukturterm werden nur die Volumenänderungen der reagierenden Moleküle bei der Bildung des Übergangszustandes berücksichtigt, wie es bereits allgemein bei der Behandlung des Gesamtaktivierungsvolumens im Volumenterm erläutert wurde.

Der Wert für den Strukturterm  $\Delta v_1^\ddagger$  liefert somit eine direkte Beziehung zur Geometrieänderung vom Ausgangs- zum Übergangszustand. Die theoretische Vorabrechnung des Strukturterms ist zwar prinzipiell möglich, sie wird aber für Reaktionen in flüssiger Phase so kompliziert, dass der Strukturterm praktischer aus der Differenz des Gesamtaktivierungsvolumens  $\Delta v^\ddagger$  und dem noch zu behandelnden Solvatationsterm  $\Delta v_2^\ddagger$  ermittelt wird\*.

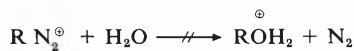
\* Die theoretische Berechnung des Strukturterms ist näherungsweise über die Änderung der Teilchenabstände vom Ausgangs- zum Übergangszustand möglich. Hierbei soll die Abstandsänderung vereinfachend längs der Achse eines Zylinders vom Wirkungsradius der reagierenden Teilchen erfolgen. Der Teilchenabstand im Übergangszustand wird über die Abstossungsenergie nach Lenard-Jones und die Wechselwirkungsenergie der gebundenen Teilchen nach dem Morse-Potential berechnet.

Es ist einleuchtend, dass füllig substituierte Verbindungen im allgemeinen kompakter sind als ihre weniger behinderten Isomeren, d. h. der Strukturterm  $\Delta v_1^\ddagger$  wird mit zunehmender Substituentenbedrängung stärker negativ. Wie die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei bimolekularen Reaktionen zeigen, werden Reaktionen mit sterischer Behinderung sehr viel stärker durch den Druck beschleunigt, was von grossem Interesse für organische Synthesen ist.

Ein weiterer Vorteil in der Ermittlung des Strukturterms für das Aktivierungsvolumen liegt in der Aufklärung von Reaktionsmechanismen organischer Reaktionen [16]. Als Beispiel sei hier die bekannte Zersetzung von Diazonium-Kationen in wässriger Lösung herangezogen [2], für die es schwierig ist, die Reaktionsordnung in bezug auf das Lösungsmittel zu bestimmen. Der negative Druckeffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, d. h. ein positives Aktivierungsvolumen und somit ein positiver Strukturterm, steht im Einklang mit dem bislang akzeptierten unimolekularen Reaktionsmechanismus.



Ein bimolekularer Mechanismus von der Form



kann schon aufgrund der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ausgeschlossen werden.

Der Solvationsterm  $\Delta v_2^\ddagger$  berücksichtigt den Volumenbeitrag, der sich durch die Ausbildung oder das Verschwinden ionischer Bindungen im Übergangszustand ergibt [17]. Dieser Volumenbeitrag dominiert bei polaren oder ionischen Reaktionen und hängt vom Lösungsmittel ab. Für die Bildung einer Ladung beträgt er etwa  $-20 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und umgekehrt für das Verschwinden einer Ladung rund  $+20 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Die theoretische Berechnung des Solvationsterms erfolgt näherungsweise mit Hilfe der Bornschen Gleichung über die freie molare Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung und ist eine Funktion der druckabhängigen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und des Ionenradius\* [18].

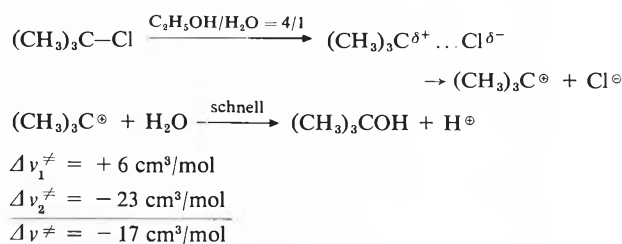
Als Beispiel sei die Hydrolyse des t-Butylchlorids bei

$$* \Delta \bar{G}_\infty = - \frac{Nz^2 e^2}{2r} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

$$\Delta v_2^\ddagger < - \frac{Nz^2 e^2}{2r\epsilon^2} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial p} + \frac{Nz^2 e^2}{2r^2} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{\partial r}{\partial p}$$

- N = Loschmittsche Zahl
- z = Zahl der Ladungen des Ions
- e = Elementarladung
- r = Ionenradius
- $\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante
- $\Delta \bar{G}_\infty$  = freie molare Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung

25°C herausgegriffen [2]:



Für den Strukturterm  $\Delta v_1^\ddagger$  wurden rund  $+6 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und für den Solvationsterm  $\Delta v_2^\ddagger$  etwa  $-23 \text{ cm}^3/\text{mol}$  erhalten, so dass das Vorzeichen für das Gesamtaktivierungsvolumen durch den Solvationsterm bestimmt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird somit durch den Reaktionsdruck erhöht. Dieses Beispiel zeigt, dass die theoretischen Vorstellungen durchaus eine Vorausschau ermöglichen, wie sich der Einfluss höchster Drücke auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante auswirkt.

#### D. Die Druckabhängigkeit des Aktivierungsvolumens [8], [19]

Durch Auftragen des Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (unter Abzug des Kompressibilitätsterms) gegen den Druck erhält man eine Kurve mit einer Neigung gegen die p-Achse, was dadurch erklärt wird, dass die Reaktanden eine grössere Kompressibilität besitzen als der Übergangszustand.

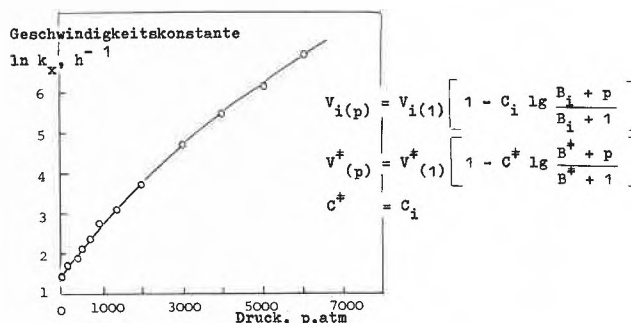


Abb. 5: Der Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Diels-Alder-Reaktion von Isopren mit Maleinsäureanhydrid in Essigsäureäthylester bei 35°C.

Aus der Steigung dieser Kurve wird das Aktivierungsvolumen ermittelt, das dem Betrage nach mit steigendem Druck abnimmt. Zur Beschreibung des Kurvenverlaufs kann wiederum die Tait-Gleichung sowohl für die Ausgangskomponenten als auch für den Übergangszustand angesetzt werden\*.

Es ist üblich, das Aktivierungsvolumen auf den Standarddruck  $p = 0$  zu reduzieren, um die einzelnen Re-

\* Während die Konstante C für die Reaktanden und für den Übergangszustand gleich gross angesetzt wird und die Konstanten  $B_A$  und  $B_B$  der Reaktanden aus Kompressibilitätsmessungen ermittelt werden, lassen sich die Konstanten  $B^\ddagger$  und  $V_1^\ddagger$  des Übergangszustands durch Regressionsrechnung anpassen.

aktionstypen untereinander vergleichen zu können und das partielle Molvolumen im Übergangszustand unter Normaldruck zu ermitteln. Für diese Umrechnung wird bei Flüssigphasenreaktionen auch anstelle der Gleichung von Tait eine einfachere Beziehung benützt.

Durch Auftragen des Ausdrucks  $\frac{1}{p} \ln \frac{k_p}{k_1}$  gegen die Wurzel des Drucks – genauer  $p = 0,503$  – wird eine Gerade erhalten, die eine einfache Extrapolation des Aktivierungsvolumens auf den Druck  $p = 0$  ermöglicht [8].

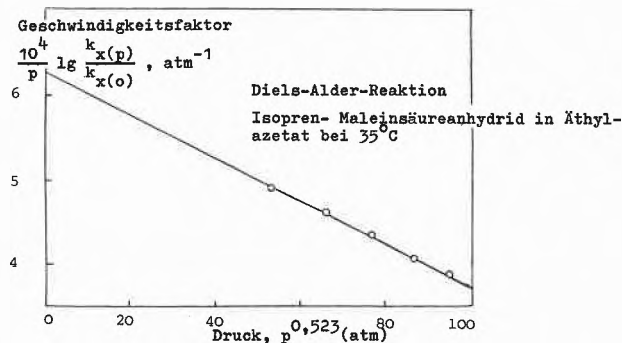


Abb. 6: Ermittlung des Aktivierungsvolumens beim Druck  $p = 0$ .

Das Beispiel der  $S_N1$ -Hydrolyse des t-Butylchlorids in wässrigem Äthanol bei  $25^\circ\text{C}$  zeigt, wie das Aktivierungsvolumen seinem Betrage nach mit dem Reaktionsdruck abnimmt.

Tabelle 4: Druckabhängigkeit des Aktivierungsvolumens  $S_N1$ -Hydrolyse des t-Butylchlorids in wässrigem Äthanol bei  $25^\circ\text{C}$

$p/\text{bar}$	$\Delta v^\ddagger/(\text{cm}^3/\text{mol})$
1	- 17
1 500	- 10
3 000	- 7,1
6 000	- 4,5
9 000	- 3
12 000	- 2,5
15 000	- 2

#### E. Die Begrenzung des Druckeinflusses durch die zunehmende Viskosität [20]

Ausser dem Konzentrationseffekt und der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist noch der Einfluss der Viskosität zu berücksichtigen. Bei der Durchführung von Höchstdruckreaktionen in flüssiger Phase ist zu beachten, dass fast alle Lösungsmittel bei etwa 10 000 bar hochviskos werden\* und die

$$* \quad \eta(p) = \eta \cdot \left(\frac{V}{V(p)}\right)^{1/6} \cdot \left(\frac{\kappa}{\kappa(p)}\right)^{1/2} \exp \left[ \frac{c \left( \frac{1}{V(p)} - \frac{1}{V} \right)}{T} \right]$$

im allgemeinen genügt ein Ansatz der Form  $\eta(p) = \eta \cdot e^{\alpha p}$

$\eta$  = Viskosität

$V$  = Molvolumen

$\kappa$  = Kompressibilität

$T$  = abs. Temperatur

$\alpha$  = Viskositätsdruckexponent

Reaktionstemperatur heraufgesetzt werden muss, damit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Diffusionseinflüsse gehemmt wird. Wie das Beispiel der alkalischen  $S_{N2}$ -Verätherung des Äthylbromids zeigt, macht sich der negative Druckeffekt stärker bemerkbar, wenn starre Seitenketten in den Molekülen vorhanden sind (Kurve 1: Methanol als Lösungsmittel, Kurve 2: i-Propylalkohol als Lösungsmittel).

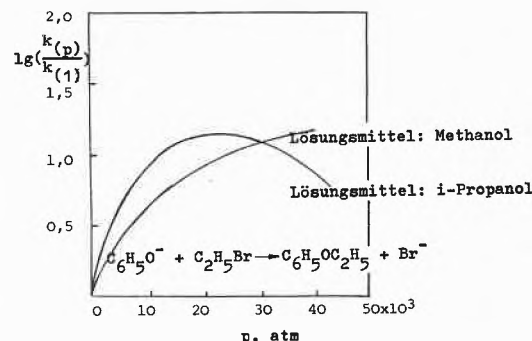


Abb. 7: Begrenzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die zunehmende Viskosität.

Auch ist zu beachten, dass oberhalb 1000 bar eine Reihe von Flüssigkeiten sich bei Raumtemperatur verfestigen. So liegt beispielsweise der Schmelzpunkt des Benzols bei 1000 bar bei  $33,4^\circ\text{C}$  gegenüber  $5,5^\circ\text{C}$  unter Normaldruck.

#### V. Der Vergleich von Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten\*

Die Grösse des spezifischen Druckeinflusses wird am besten ersichtlich, wenn die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten mit ihrer Temperaturabhängigkeit verglichen wird. Als Beispiel sei eine Reaktion mit einem Aktivierungsvolumen von  $-25 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und einer Aktivierungsenergie von  $20 \text{ kcal/mol}$  angenommen, die zunächst bei einer Reaktionstemperatur von  $100^\circ\text{C}$  und einem Reaktionsdruck von 1000 bar durchgeführt werden soll. Unter Vernachlässigung von Nebeneffekten, wie Kompressibilität und thermische Ausdehnung des Reaktionsgemisches, lässt sich die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit unter Absenken der Reaktionstemperatur um  $50^\circ\text{C}$  erzielen, wenn der Reaktionsdruck von 1000 bar auf etwa 5500 bar erhöht wird. Eine Drucksteigerung zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist daher dann gerechtfertigt, wenn durch eine Temperaturerhöhung unerwünschte Nebenreaktionen bzw. Folgereaktionen begünstigt werden.

\*

$$d \ln k_c = \left( \frac{\partial \ln k_c}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial \ln k_c}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right) k_c = \frac{\Delta v^\ddagger}{RT^2} - \left( \frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T \approx \frac{T \cdot \Delta v^\ddagger}{E}$$

## VI. Ausgewählte Beispiele zur Selektivität von Höchstdruck-Reaktionen

Nach der mehr theoretischen Behandlung der einzelnen Druckeffekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit seien nun einige Beispiele zur Selektivität von Höchstdruckreaktionen angeführt (vgl. auch [21]).

### 1. Äthylenpolymerisation [22]

Die Polyäthylen-Synthese wird grosstechnisch mit Kapazitäten von 100000 t/a in einem einzigen Reaktor bei 3500 bar durchgeführt. Die Vorteile in der Steigerung des Reaktionsdrucks liegen darin, dass die Qualität des Polymerisats wie Festigkeit und Härte entscheidend verbessert wird. Wie aus der folgenden Abbildung hervorgeht, wird die Zahl der Methylgruppen – rechte Ordinate – und damit die Zahl der relativ starren und kurzen Seitenketten im Polymerisat mit steigendem Reaktionsdruck vermindert, so dass sich die einzelnen Polymermoleküle näher aneinander lagern und die Dichte des Polymerisats – linke Ordinate – zunimmt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass auch die Löslichkeit des Polyäthylens im hochkomprimierten Äthylen stark erhöht und dadurch die Bildung des den Wärmeübergang hemmenden Polymerisatbelages an der Reaktorwand vermieden wird.

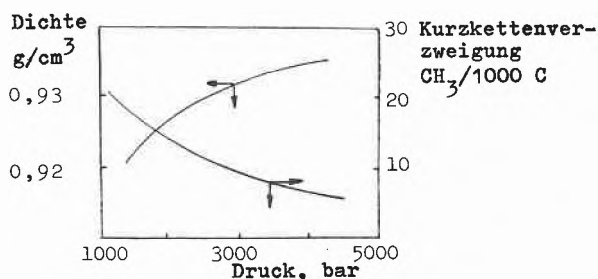


Abb. 8: Druckeinfluss auf die Struktur des Polyäthylens [11] (180°C, 20 ppm O<sub>2</sub>).

### 2. Reaktionen mit Kohlendioxyd [23]

Unter den Reaktionen mit Kohlendioxyd sei als Beispiel die Umsetzung mit Anilin in Gegenwart basischer Katalysatoren im Höchstdruckbereich herausgegriffen. So wird oberhalb 200°C bei Drücken um 8500 bar das Chinazolin-Derivat 3-Phenyl-2,4(1H,3H)-chinazolidindion in 70%iger Ausbeute erhalten, während unterhalb 3300 bar fast ausschliesslich der symmetrische Diphenylharnstoff gebildet wird.

Tabelle 5: Höchstdruck-Synthesen mit CO<sub>2</sub>

<chem>Nc1ccccc1</chem> + 2 CO <sub>2</sub>		$\xrightarrow[200^\circ\text{C., 14 h.}]{\text{BAS. KATALYSATOREN}}$	<chem>O=C1Nc2ccccc2C(=O)N1</chem> + 2 H <sub>2</sub> O
Ausbeute	Druck/bar		
68 %	8500		
0 %	3300		

### 3. Diels-Alder-Reaktionen

Tabelle 6: Diels-Alder-Reaktionen unter Höchstdruck

«Dien»	Philodien	Produkt	Druck (bar)	Ausbeute
<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	<chem>O=C1C=CC(=O)O1</chem>	<chem>O=C1C=CC(=O)O1</chem>	5 10000	< 5 % 80 %

Es wurde eingangs erwähnt, dass Diels-Alder-Reaktionen durch Druckeinwirkung erheblich beschleunigt werden [25]. Andererseits wird die unerwünschte Retro-Dienreaktion mit positivem Aktivierungsvolumen durch den erhöhten Druck zurückgedrängt. Als Beispiel sei die Diensynthese des Naphtalins mit Maleinsäureanhydrid angeführt. Unter Normaldruck liegen bei 100°C und 30fachem Überschuss an Maleinsäureanhydrid weniger als 1% des Addukts im Gleichgewicht vor. Die Reaktionstemperatur lässt sich nicht weiter erniedrigen, da die Einstellung des Gleichgewichts zu lange dauern würde. Durch Erhöhung des Reaktionsdruckes auf 10000 bar werden aber Addukt ausbeuten um 80% erhalten.

### 4. Oxime sterisch gehinderter Ketone [26]

Tabelle 7: Hexamethylacetonoxim-Bildung bei 75°C

Druck/atm	k <sub>p</sub> /k <sub>1</sub>	Ausbeute
1	1	10 %
6600	570	50 %
9130	1300	85 %

Lösungsmittel: Äthanol-Wasser 1,3 : 1  
 Hexamethylaceton: 0,1 mol/kg  
 Hydroxylaminhydrochlorid: 0,17 mol/kg  
 Na-Acetat: 0,23 mol/kg

Als Beispiel für sterisch gehinderte Reaktionen wird die Bildung des Oxims aus Hexamethylaceton (Di-*t*-butyl-keton) angegeben, die erst im Höchstdruckbereich zu befriedigenden Oximausbeuten führt. Bei der Hydrierung des Oxims wird ein Amin von hoher physiologischer Aktivität erhalten.

### 5. Nitrierung des *m*-Xylols [27]

Beim *m*-Xylol wurde die Nitrierung in Eisessig bei 0°C bis zu Reaktionsdrücken von 2000 bar untersucht. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, wird die Bildung des 2-Nitro-1,3-xylols durch den Reaktionsdruck um etwa 60% erhöht.

Bei Reaktionen ohne sterische Hinderung, z. B. bei der Nitrierung des Toluols oder Chlorbenzols ist der Einfluss des Reaktionsdruckes auf die Isomerenverteilung jedoch wesentlich geringer, da sich die Aktivierungsvolumina der einzelnen Teilreaktionen nur geringfügig voneinander unterscheiden.

So zeigt diese kleine Auswahl von Reaktionen, unter welchen Voraussetzungen die Anwendung höchster Drücke zu einer Bereicherung der organisch-präpara-

Tabelle 8: Druckeinfluss auf die Isomerenverteilung der Mono-Nitro-Derivate des 1,3-Xylols

Druck/atm	Molenbrüche			Molenbrüche der Ausgangskomponenten	
	2-Nitro	4-Nitro	5-Nitro	HNO <sub>3</sub> :	CH <sub>3</sub> COOH :
1	0,107	0,880	0,013	0,618	0,369
800	0,150	0,883	0,017	0,369	0,013
1200	0,164	0,816	0,020		
2000	0,171	(0,829)			

tiven Methodik führt. Hoher Druck kann eine Reaktion sowohl beschleunigen als auch hemmen.

### VII. Höchstdruckapparaturen für Flüssigkeits- und Gasphase-Reaktionen [28]

Zum Schluss soll noch die praktische Durchführung von Höchstdruckreaktionen behandelt werden. Laborversuche von Flüssigphasereaktionen lassen sich relativ einfach ausführen. Das Gemisch der Ausgangsstoffe

wird in eine dünnwandige Hülse oder einen dünnwandigen Schlauch aus nachgiebigem Teflon bzw. in einen dünnwandigen Zylinder mit beweglichem Kolben gebracht und verschlossen. Die gefüllte Hülse wird anschliessend in den Autoklaven (Abb. 9) eingesetzt und die Apparatur mit einer Druckflüssigkeit, z. B. n-Heptan, aufgefüllt. Wie die Abbildung des Autoklaven zeigt, wird anstelle der Konusdichtung der sog. Bridgman-Verschluss verwendet, bei dem sich eine metallische Dichtung, z. B. aus Silber, zunächst unter einer Vorspannung und dann unter dem sich aufbauenden Innendruck an die Zylinderwand von innen anlegt. Voraussetzung für diese Verschlussart ist jedoch, dass das Dichtungsmaterial nur im elastischen Bereich verformt wird.

Der erforderliche Reaktionsdruck wird nun nach der Einstellung der Temperatur im Autoklaven mit einer dem Hochdrucksystem angeschlossenen Spindelpresse\*

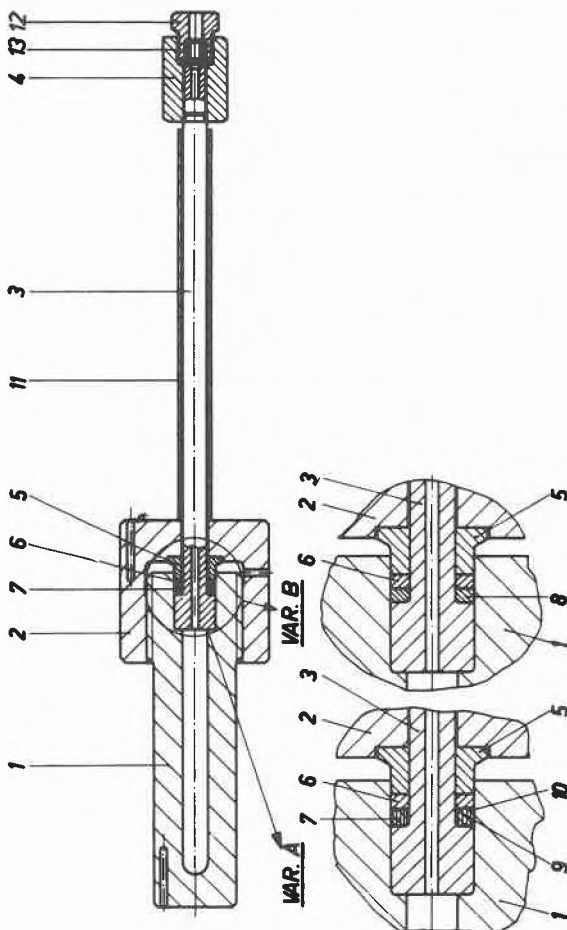


Abb. 9: Autoklav für 4000 bar (Nova-Swiss)

- 1 Zylinder
- 2 Kappe
- 3 Stempel
- 4 Verbindungsmutter
- 5 Druckring
- 6 Stützring
- 7, 8 Dichtung
- 9, 10 Ring
- 11 Ausziehröhr
- 12 Druckschraube

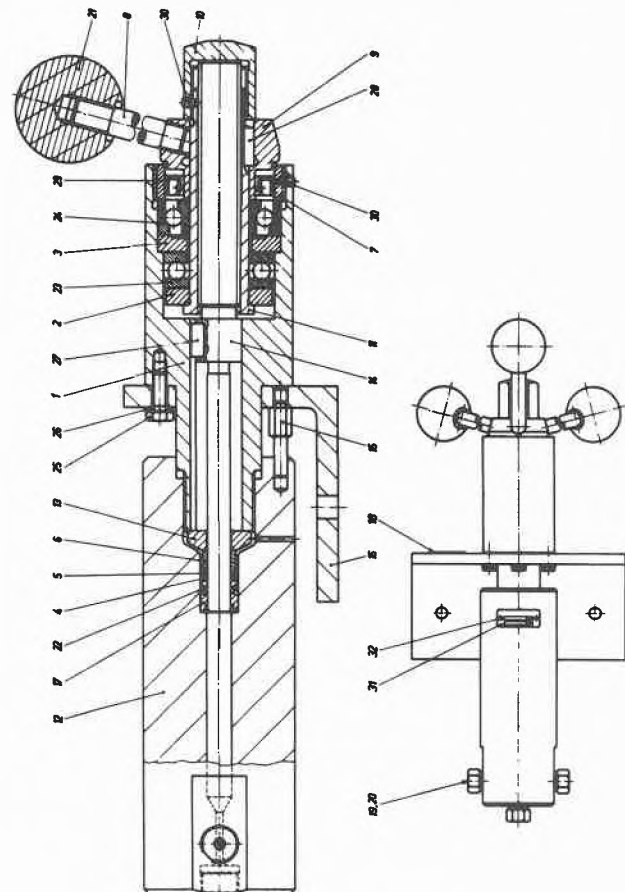


Abb. 10: Handpumpe für 4000 bar (Nova-Swiss).

\* Abdichtung mit O-Ringen

(Abb. 10) eingestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur von Flüssigkeiten durch adiabatische Kompression\* bei einer Drucksteigerung auf 3000 bar bis 4000 bar bereits um über 50°C steigen kann. Hierin liegt unter anderem auch eine Möglichkeit, den Reaktionsbeginn auf einfache Weise genau festzulegen.

Die Gesamtapparatur ist in Abb. 11 dargestellt [29].

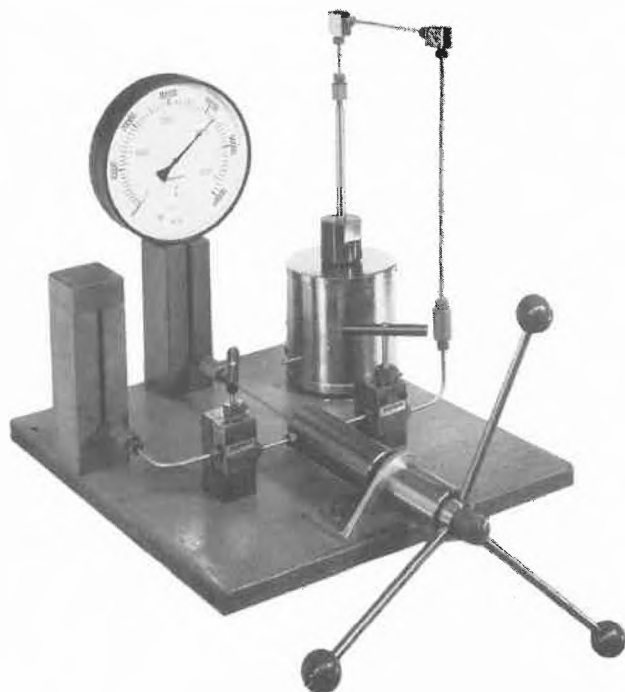


Abb. 11: Höchstdruckapparatur für Flüssigphasereaktionen bei 4000 bar (Nova-Swiss).

Für die Reaktion mit Gasen, sofern diese nicht schon unter niedrigen Drücken in ausreichender Menge in der Flüssigkeit lösen, sind aufwendigere Apparaturen notwendig. Für Reaktionsdrücke bis 3000 bar werden im Laboratorium die Membrankompressoren den Kolbenkompressoren vorgezogen. Um zu den extremen

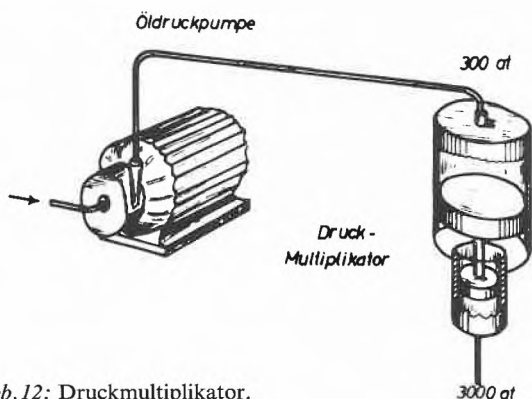


Abb. 12: Druckmultiplikator.

$$* \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p}$$

Reaktionsdrücken für Gase oberhalb 3000 bar zu gelangen, werden Druckverstärker verwendet (Abb. 12).

Im Prinzip wird hierbei ein Kolben grossen Querschnitts von einer hydraulischen Flüssigkeit mittleren Drucks angetrieben und die Antriebskraft auf einen Plunger von kleinerem Querschnitt übertragen. Als Laborautoklaven von etwa 200 cm<sup>3</sup> [11] Inhalt für Betriebsdrücke bis 7000 bar dienen doppelwandig geschrumpfte Autoklaven aus hochfesten Nickellegierungen\* mit einem Innendurchmesser von rund 30 mm und einem Durchmesser Verhältnis von nahezu  $d_a/d_i \approx 7$ . Der Rührantrieb befindet sich in einem zweiten, unmittelbar an den Reaktor angeflanschten Druckbehälter. Der Rührmotor\*\* arbeitet also unter dem Betriebsdruck des Autoklaven, so dass die Rührwelle, die durch die Abtrennung zum Reaktor hindurchgeht, nicht nach aussen abgedichtet werden muss.

In diesem Zusammenhang interessiert noch, wie die technische Entwicklung auf dem Höchstdruckgebiet vor sich gegangen ist. Bei der grosstechnisch durchgeführten Äthylenpolymerisation mit 100000 t/a Produktionshöhe in einem einzigen Reaktor bei 3000 bar werden Rohrreaktoren von Aussen- zu Innendurchmesser  $d_a/d_i = \frac{170}{70} = 2,4$ , also einer Wandstärke von 50 mm und einer Gesamtlänge von 1000 m verwandt. Die technischen Rührkesselreaktoren können aus Gründen der Festigkeit nur als schlanke Zylinder gebaut werden. Die Abmessungen der aus Stahlband gewickelten Behälter liegen bei rund 450 mm Innen- und 1200 mm Aussendurchmesser, die Reaktorhöhe beträgt rund 10 m. Der Rührkessel wird zweckmässig nicht mehr durch einen schweren Deckel verschlossen, sondern durch einen vom Innendruck gegen einen Dichtungsring angepressten Konus (Abb. 13).

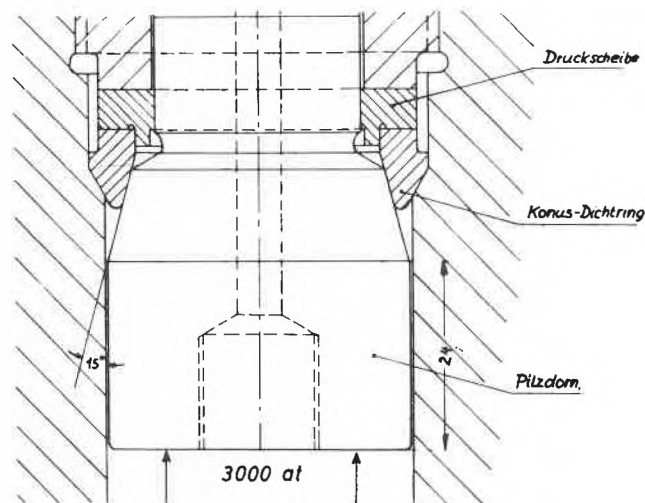


Abb. 13: Autoklavenverschluss durch Innendruck.

\* Festigkeit 150–180 kp/mm<sup>2</sup>, zweifach im Hochvakuum umgetropft.  
\*\* druckdichte Stromdurchführungen.

Die Kompression von 300 auf 3000 bar erfolgt mit zweistufigen Kompressoren. Die stündliche Förderleistung der in der Abb. 14 dargestellten 8 paarweise gegenüberliegenden Kolben – auf einer gemeinsamen Kurbelwelle – beträgt 70 t Äthylen, die Antriebsleistung  $\approx$  5000 kW [30].

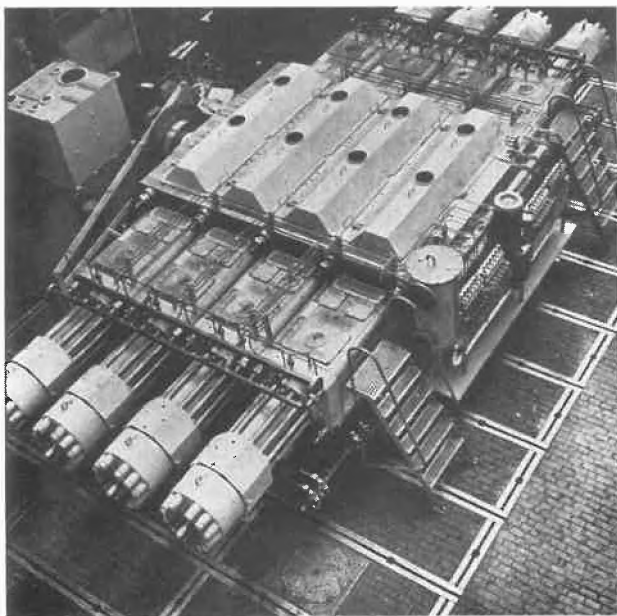


Abb. 14: Äthylenkompressor 300/3000 bar (Burckhardt-Basel).

Mit diesen Ausführungen sollte ein kurzer Überblick über das Gebiet des Höchstdruckes mit seinen vielfältigen Möglichkeiten auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit gegeben werden.

#### Literatur

Die in den letzten fünf Jahren in den Chemical Abstracts zitierten Referate über Höchstdruck-Reaktionen sind zu umfangreich, als dass hier näher darauf eingegangen werden könnte. Einen raschen Überblick über das Arbeitsgebiet vermitteln die folgenden Bibliographien:

- 1 Bradley: High Pressure Chemistry, Pergamon Press (1965).
- 2 Weale: Chemical Reactions at High Pressures, Spon, London 1967.
- 3 Schulze: Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., 3 (1973) 83.
- 4 Proc. of the 4th Int. Conf. on High Pressure, Kyoto 1974, Physico-Chemical Society of Japan.
- 5 Fortschritte der Verfahrenstechnik, VDI-Verlag Düsseldorf – Kap. Hochdrucktechnik und – Kap. Physik hoher und höchster Drücke.

#### Spezielle Literatur

- 6 H. T. Hall: Rev. Sci. Instr. 31 (1960) 125.  
R. H. Wentorf Jr.: Chem. Eng. 68 (1961) 177; Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 865.  
L. E. Hibbs Jr. und R. H. Wentorf Jr.: High Temperatures-High Pressures 6 (1974) 409.  
L. F. Vereshchagin et al.: High Temperatures-High Pressures 6 (1974) 499.
- 7 S. N. Buravova und A. N. Dremine: Fizika Goreniya i Vzryva 7 (1971) 117.

- 8 J. Benson und J. Berson: J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 152.  
A. T. Hayward: Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 965.  
C. A. Eckert: Annu. Rev. Phys. Chem. 23 (1972) 239.
- 9 P. G. Tait: Physics and Chemistry of the Voyage of H. M. S. Challenger, 2 Part IV, HMSO London 1888.  
F. Hötte: Chem. Ing. Techn. 46 (1974) 762.  
A. Kumagai, K. Date und H. Iwasaki: J. Chem. and Engng. Data 21 (1976) 226.
- 10 K. R. Brower, B. Gay und T. L. Konkol: J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 1681.
- 11 G. Luft: Chem.-Ing.-Techn. 41 (1969) 712; Chem.-Ing.-Techn. 48 (1976) 529.
- 12 D. v. d. Brück et al.: Chem. Ztg. 94 (1970) 183.
- 13 G. Jenner: Ang. Chemie 87 (1975) Nr. 6 186.
- 14 M. G. Gonikberg: Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures (1963).  
H. Brauer und H. Kelm: Z. physikal. Chem. (N. F.) 76 (1971) 98.  
A. Sera et al.: AIRAPT, Proc. Kyoto (1974) 648.  
W. J. Le Noble und T. Asano: J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 1778.
- 15 H. Hartmann et al.: Z. physikal. Chemie (N. F.) 61 (1968) 53.  
H. Takaya et al.: AIRAPT, Proc. Kyoto (1974) 718.
- 16 J. Osugi und I. Onishi: Rev. Phys. Chem. Jap. 41 (1971) 32.  
C. A. Eckert: Annu. Rev. Phys. Chem. 23 (1972) 239.  
K. Suzuki et al.: AIRAPT, Proc. Kyoto (1974) 632.  
D. A. Plamer und H. Kelm: Aust. J. Chem. 30 (1977) 1229.  
S. D. Hamann und M. Linton: Aust. J. Chem. 30 (1977) 1883.
- 17 W. J. Le Noble et al.: J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 920.  
S. D. Palmer und H. Kelm: Inorganica Chimica Acta 19 (1976) 117.
- 18 M. Nakahara, K. Shimizu und J. Osugi: Rev. Phys. Chem. Japan 40 (1970) 12.  
J. R. Mc Cabe und C. A. Eckert: Acc. of Chem. Research 7 (1974) 251.
- 19 J. R. Mc Cabe und C. A. Eckert: Ind. Eng. Chem. Fund. 13 (1974) 168.  
M. Linton: AIRAPT, Proc. Kyoto (1974) 671.
- 20 E. Kuss: Chimia 18 (1964) 75.  
E. Kuss: Ber. Bunsenges. 70 (1966) 1015.  
E. Ishihara, Y. Ogo und T. Imoto: AIRAPT, Proc. Kyoto (1974) 681.
- 21 W. J. Le Noble und R. Mukhtar: J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 6191.  
J. Petermann und H. Plieninger: Tetrahedron 31 (1975) 1209.  
G. Henrici-Olivé und S. Olivé: Ang. Chemie 88 (1976) 144.  
H. Inoue, K. Hara und J. Osugi: Rev. Phys. Chem. Japan 46 (1976) 64.  
G. Holan, J. J. Evans und M. Linton: J. C. S. Perkin I (1977) 1200.  
J. Rimmelin, G. Jenner und H. Abdi-Oskoui: Bull. Soc. Chim. Fr. (1977) 342.
- 22 K. Schoenemann: Achema Jahrbuch 1 (1962/64) 222.  
H. Thies: Chimia 28 (1974) 377 und Habilitationsschrift, ETH-Zürich 1974.  
H. Gerrens: Proc. 4th/Int. 6th Europ. Symp. Heidelberg, DECHEMA Frankfurt/M. (1976).
- 23 T. Cairns, D. Coffman und W. Gilbert: J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 4405.
- 24 W. H. Jones, D. Mangold und H. Plieninger: Tetrahedron 18 (1962) 267.
- 25 B. E. Poling und C. A. Eckert: Ind. Eng. Chem. Fund. 11 (1972) 451.  
C. Brun et al.: Bull. Soc. Chim. Fr. (1972) 2332.  
C. Brun und G. Jenner: Tetrahedron 28 (1972) 3113.  
J. Rimmelin und G. Jenner: Tetrahedron 30 (1974) 3081.
- 26 W. Jones, E. Tristram und W. Benning: J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 2151.
- 27 D. W. Coillet und S. D. Hamann: Nature 200 (1963) 166.

- 28 *L. Raichle*: *Chimia* 18 (1964) 121.  
*H. Rodewald*: *VDI-Zeitschrift* 107 (1965) 1398.  
*W. R. D. Manning*: *Chemical and Process Engng.* (1967) 51, 74.  
*L. F. Vereshshagin et. al.*: US-Patent 3, 446, 427 (1969).  
*R. A. Grieger und C. A. Eckert*: *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 16 (1970) 766.  
*M. Sasaki et. al.*: *Chemistry Letters, Chem. Soc. Jap.* (1976) 1289.  
*M. Okamoto, M. Sasaki und J. Osugi*: *Rev. Phys. Chem. Jap.* 47 (1977) 33.
- W. R. D. Manning*: *High Temperatures-High Pressures* 6 (1974) 463.  
*J. P. Körner und M. Köpl*: *Technische Mitteilungen* 69 (1976) 260.  
*E. Kuss*: in *Ullmanns Enzyklopädie d. Techn. Chemie* 2/1 (1973) 974.
- 29 *R. Sieber und H. Häsler*: *Schweiz. Techn. Zeitschrift* 32/33 (1975) August.
- 30 *C. Matile*: *Technische Rundschau Sulzer* 2 (1971) 1.

## 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 Centenary of the Discovery of Ytterbium by *Marignac* in Geneva 1878\*

Christian K. Jørgensen \*\*

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

#### Abstract

The historical context of the discovery of ytterbium, and a few specific features of subsequent studies of this element, are shortly discussed.

The two or three elements discovered in Switzerland are all lanthanides and have all been found at the University of Geneva. The somewhat debatable among the three cases is *holmium* for which evidence from narrow absorption bands were presented by Soret 1878, but the general consensus is that this element was established by Cleve in Uppsala in 1879, at the same time as thulium. It is not open to doubt that Marignac discovered *gadolinium* in 1880 [1, 2] and *ytterbium* in 1878 [3, 4] though it must be added that the first sesquioxide samples prepared contained minor admixtures of adjacent elements. Whereas thulium since 1887 was suspected for consisting of two or three elements, but the patient and careful fractional crystallization of  $[\text{Tm}(\text{OH})_9](\text{BrO}_3)_3$  by James [5] finally disproved this hypothesis, the situation was the opposite with ytterbium, containing small amounts of the subsequent element. We do not here describe the extended polemic of priority (stretching between 1907 and 1910) between Carl Auer von Welsbach calling the two elements aldebaranium and cassiopeium, and Georges Urbain calling them neo-ytterbium and lutetium. Since 1945, the latter name has prevailed, together with ytterbium originally proposed by Marignac for the major constituent.

\* Received 23 January 1978

\*\* Prof. Dr. C. K. Jørgensen, 30 Quai Ansermet, CH-1211 Geneva 4

*Jean-Charles Galissard de Marignac* was born in Geneva 24. April 1817, went to Paris and became student, first at Ecole Polytechnique 1835, and then at Ecole des Mines. He returned to Geneva in 1841, where he was appointed "professeur de chimie minérale et de minéralogie à l'Académie de Genève", a post he retained to 1878. Though he sometimes travelled in Europe (thus, he spent some time with *Liebig* in Giessen) he stayed in Geneva, when he retired, and died there the 16. April 1894.

Marignac was a remarkable pioneer in the understanding of inorganic chemistry during a large part of last Century. He is probably best known for exceedingly accurate determinations of equivalent weights by gravimetric methods. When Avogadro's hypothesis became generally accepted (after the Congress in Karlsruhe 1860) the corollary of reliable atomic weights formed the basis for the Periodic Table in 1869. Like *Mendelejev* was fully convinced that a more fundamental parameter (such as *Z*) subsists behind the Periodic classification, Marignac was attracted by *Prout's* idea of integers multiplied by the atomic weight of hydrogen, but had regretfully to admit that the facts only had a most unexpected statistical bias in this direction, though he suggested the conceivable existence of isotope mixtures. Among the research related to Avogadro's hypothesis may be mentioned his demonstration of ozone being a triatomic molecule. This work, as well as studies of hydrates of sulphuric acid, have had long-lasting effects on chemistry in Geneva. Marignac also established interesting cases of isomorphic salts, not only of  $\text{SiF}_6^{-2}$ ,  $\text{TiF}_6^{-2}$ ,  $\text{ZrF}_6^{-2}$  and  $\text{SnF}_6^{-2}$  but also of  $\text{NbOF}_5^{-2}$  (and is a precursor to *Alfred Werner*

at this point) and prepared dodekatungstosilicic acid, hydrated  $H_4SiW_{12}O_{40}$ , in 1862.

Marignac started work on rare earths in 1840, and continued intermittently along this line the rest of his life. The general opinions about rare earths reached a certain plateau in 1843, when *Mosander* recognized yttrium, lanthanum, cerium, didymium (shown in 1885 by *Auer von Welsbach* to be a mixture of Pr and Nd), terbium (highly impure) and erbium. It is not generally recognized that Gladstone [6] three years before the paper on spectral analysis by *Bunsen* and *Kirchhoff* noted the narrow absorption bands (similar to *Fraunhofer* lines) of didymium salts in crystals, glasses and in solution, and as recently reviewed [7] also the candoluminescence of incandescent oxides (heated in flames) early attracted attention. Some of the trivalent lanthanides produce narrow emission bands corresponding to characteristic colours (Ho mauve, Er emerald-green and Tm deep purple) which cannot be obtained from the standard temperature—dependent emission spectrum of opaque (“black-body”) objects. Whereas *Soret*, and later *Joye*, exploited spectroscopic observations in Geneva, Marignac used more conventional chemical techniques for the separation of Yb, and in particular the fractional pyrolysis of molten nitrates, where the tendency toward formation of insoluble basic salts increases in direction from the colourless yttrium toward the pink erbium salts, followed by the colourless ytterbium, corresponding to decreasing ionic radii, and increasing *Bronsted* acidity of the aqua ions.

At the time of Marignac, ytterbium (III) salts were considered colourless in the strong sense that no absorption bands were observed. Much later, the band in the near infra-red at 970 nm ( $10300\text{ cm}^{-1}$ ) was identified with the transition from the groundstate  $^2F_{7/2}$  of the configuration  $4f^{13}$  (lacking only one of the fourteen possible 4f electrons) to the only other level  $^2F_{5/2}$ . Since the transition energy consists almost exclusively of spin-orbit coupling, this observation was used by *Gobrecht* [8] to interpolate the variation in the trivalent lanthanides, allowing the *J*-levels of the lowest multiplet to be identified, though the conspicuous variation [9] with oxidation state in isoelectronic bivalent species shows that the *Sommerfeld* formula with a definite screening constant is not a perfect approximation. On the other hand, atomic spectra of Yb and  $Yb^+$  obtained in arcs and sparks were used early to detect the element, and to detect admixtures of the adjacent elements Tm and Lu. In this connection, it is interesting to note the weak variation of the spin-orbit separation  $10214\text{ cm}^{-1}$  in  $Yb^{+3}$  [10] relative to  $10149\text{ cm}^{-1}$  in the excited configuration  $4f^{13}6s^2$  of  $Yb^+$  (with the levels  $21419$  and  $31568\text{ cm}^{-1}$  above the groundstate belonging to  $4f^{14}6s$ ) to be compared with values situated between  $10100$  and  $10200\text{ cm}^{-1}$  in Yb(III) compounds when corrected for weak “ligand field” effects. The variation is even smaller between  $8771.25\text{ cm}^{-1}$  in the

lowest configuration  $4f^{13}6s^2$  in the gaseous thulium atom and  $8774.02\text{ cm}^{-1}$  in  $4f^{13}$  in  $Tm^{+2}$ . The excited state of Yb(III) in vitreous and crystalline solids has great importance for energy transfer (with possible application to lasers) and infra-red to visible up-conversion [11]. One of the more unexpected features of absorption spectra of undiluted ytterbium(III) compounds are very weak bands in the green around  $21000\text{ cm}^{-1}$  of  $Yb_2O_3$  and YbOF [12] corresponding to the simultaneous excitation of two adjacent Yb(III), in analogy to the simultaneous quartet-doublet excitations of two Cr(III) producing narrow absorption bands of the ruby in the near ultra-violet.

Not only the atomic spectra show that ytterbium is a *spectroscopic alkaline earth* [13] but also the excited states of diatomic molecules such as YbH and YbCl. Nevertheless, solid  $YbCl_2$  was first prepared [14] in 1929 and shown to be diamagnetic, indicating the closed-shell  $4f^{14}$ . About the same time, Yntema exploited the low solubility of  $YbSO_4$  formed by electrolysis for separation from neighbour elements. Whereas metallic ytterbium also is diamagnetic and is barium-like in other aspects, such as the larger molar volume than lanthanum-like metals, *Klemm* demonstrated later that many ytterbium alloys contain paramagnetic  $4f^{13}$  Yb(III). The *photo-electron spectrum* of metallic Yb also shows two 4f signals at 6.0 eV lower ionization energy than metallic Lu [15] whereas the multiple signals due to  $4f^{13} \rightarrow 4f^{12}$  ionization of non-conducting Yb(III) solids systematically start 1 to 1.5 eV below the two signals in analogous Lu(III) compounds. These observations can be incorporated into considerations about *Kossel* isoelectronic series [16, 17], but it is perhaps more interesting to the chemist that the *Mulliken* electronegativity (defined as the average value of the ionization energy and the electron affinity of the partly filled shell) is almost the same,  $(14 + 6)/2$  for Yb(III) and  $(12 + 10)/2$  eV for Cu(II) in spite of the obvious fact that the chemistry of copper(II) corresponds to much more covalent behaviour, also when compared with Ni(II) and Zn(II) [18], whereas the chemical properties of Yb(III) interpolate smoothly between Tm(III) and Lu(III). The “isolation” of a partly filled shell seems to be a function of the ratio between the ionic radius and the average radius of the partly filled shell, and seen from this point of view, Yb(III) may represent the most extreme case known, until 5 g group compounds are prepared. It is a major dilemma for “ligand field” arguments [18, 19] that the lowest ionization energy of the 4f shell is *higher* than of the loosest bound ligand orbitals (consisting for instance, of oxygen or fluorine 2p) and the two elements discovered by Marignac, Gd(III) and Yb(III), have been particularly significant in this sense. A spectroscopic difference between Yb(III) and most other trivalent lanthanides is the *electron transfer bands* [20–22] at slightly higher wave-numbers than in europium(III) complexes of the same set of ligands, cul-

minating in purple  $\text{YbI}_6^{-3}$  [23] and green  $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  [24]. The corresponding Er(III) iodide and cyclopentadienide complexes are pink, due to the much weaker transitions to excited  $J$ -levels of  $4f^{11}$ . The crystal structures with highly varying coordination number  $N$  from 3 to 16 were recently reviewed by *Flahaut* [25] and by *Sinha* [26].

It is difficult today to imagine exactly how chemistry appeared to somebody born 160 years ago. Marignac was a seriously and obstinately working chemist, hoping for understanding by induction, but without false illusions about a deductive theory. Whether it was by preference or by necessity, he never had any direct collaborators, and he worked in a modestly equipped and rather dim laboratory in the "Bastions". He retired before the magnificent building in Boulevard des Philosophes was inaugurated, and according to *Mary Elvira Weeks* [27], he suffered from a bad heart condition the last ten years, and had to stop active work shortly after the discovery of gadolinium. Marignac is an attractive personality from before the time when being numerous became an axiomatic virtue, and his example also serves to warn us against sacrificing quality to quantity.

### References

- 1 *J. C. G. de Marignac*: Archives phys. nat. (Genève) 3 (1880) 413.
- 2 *J. C. G. de Marignac*: Ann. Chim. Phys. (Paris) 20 (1880) 535.
- 3 *J. C. G. de Marignac*: Archives phys. nat. (Genève) 64 (1878) 88.
- 4 *J. C. G. de Marignac*: Ann. Chim. Phys. (Paris) 14 (1878) 247.
- 5 *C. James*: J. Amer. Chem. Soc. 32 (1910) 517 and 33 (1911) 1332.
- 6 *J. H. Gladstone*: J. Chem. Soc. 10 (1857) 219.
- 7 *C. K. Jørgensen*: Structure and Bonding 25 (1976) 1.
- 8 *H. Gobrecht*: Ann. Physik 31 (1938) 181 and 755.
- 9 *C. K. Jørgensen*: J. Inorg. Nucl. Chem. 1 (1955) 301.
- 10 *V. Kaufman* and *J. Sugar*: J. Opt. Soc. Amer. 66 (1976) 439.
- 11 *R. Reisfeld* and *C. K. Jørgensen*: Lasers and Excited States of Rare Earths, Springer-Verlag, Berlin 1977.
- 12 *H. J. Schugar*, *E. I. Solomon*, *W. L. Cleveland* and *L. Goodman*: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 6442.
- 13 *C. K. Jørgensen*: Oxidation Numbers and Oxidation States, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- 14 *W. Klemm* and *W. Schüth*: Z. anorg. Chem. 184 (1929) 352.
- 15 *P. A. Cox*, *Y. Baer* and *C. K. Jørgensen*: Chem. Phys. Letters 22 (1973) 433.
- 16 *C. K. Jørgensen*: Chimia 30 (1976) 490.
- 17 *C. K. Jørgensen*: Adv. Quantum Chem. 11 (1978).
- 18 *C. K. Jørgensen*: Chimia 28 (1974) 6.
- 19 *C. K. Jørgensen*: Structure and Bonding 13 (1973) 199 and 22 (1975) 49.
- 20 *C. K. Jørgensen*: Mol. Phys. 5 (1962) 271.
- 21 *J. L. Ryan* and *C. K. Jørgensen*: J. Phys. Chem. 70 (1966) 2845.
- 22 *C. K. Jørgensen*: Progress Inorg. Chem. 12 (1970) 101.
- 23 *J. L. Ryan*: Inorg. Chem. 6 (1969) 2053.
- 24 *R. Pappalardo* and *C. K. Jørgensen*: J. Chem. Phys. 46 (1967) 632.
- 25 *J. Flahaut*: Les éléments des terres rares, Masson, Paris 1969.
- 26 *S. P. Sinha*: Structure and Bonding 25 (1976) 67.
- 27 *M. E. Weeks*: The Discovery of the Elements, American Chemical Society Publications, Easton, Penn. (7. ed.) 1968.

## Vortragsreferate

### Chemische Gesellschaft Zürich

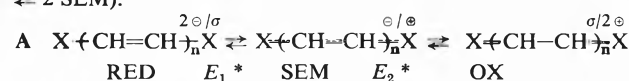
2. November 1977

Prof. Dr. *S. Hünig* (Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, BRD)

#### Ein allgemeines Strukturprinzip für stufenweisen Elektronentransfer

Im Gegensatz zur anorganischen Ionenchemie ist in der organischen Molekülchemie Elektronentransfer meist mit dem Knüpfen oder Lösen von  $\sigma$ -Bindungen gekoppelt, wodurch Elektronen zwangsläufig paarweise übertragen werden müssen.

Verbindungen, die sich von dem allgemeinen Strukturprinzip A ableiten lassen, sollten anionische oder kationische Redoxsysteme (R.S.) bilden, in denen die Partner nur durch Elektronentransfer (Potentiale  $E_1$ ,  $E_2$ ) verknüpft sind, wobei eine erhebliche thermodynamische Stabilität des Radikalanions bzw. -kations SEM zu erwarten ist [1] (Semichinonbildungskonstante  $K$  für  $\text{RED} + \text{OX} \rightleftharpoons 2 \text{SEM}$ ).



\* hier stets in V in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$

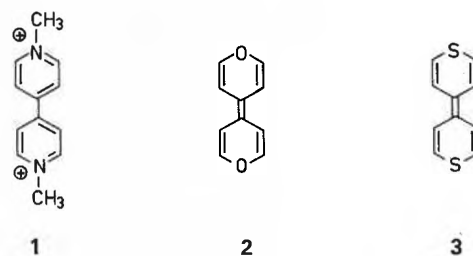
Besprochen werden nur kationische Redoxsysteme in verschiedenen Variationen.

1. Variation: Einbau von  $\pi$ -Bindungen in Ringe

2. Variation: X = N, O, S,  $\pi$ -Systeme

a) Die Endgruppe bleibt ausserhalb des Ringsystemes; Wursterse R.S., z. B. p-Phenylendiamine. Diese wohlbekannten R.S. werden nicht behandelt.

b) Die Endgruppe ist Teil des Ringsystemes: *Weitzsche R.S.* [1]. Diese Systeme stehen im Vordergrund der Untersuchung. Typische Beispiele sind 1, 2 und 3, die aufgrund der Lage ihrer Redoxpotentiale in der angegebenen Form synthetisiert werden [2].



Die Natur von X in 1-3 beeinflusst sowohl die Lage von  $E_1$  und  $E_2$  sowie  $K_{\text{SEM}}$  als auch die Verteilung der Spindichte im Radikalation (Kopplungskonstanten  $a_H$  in Gauss).

	$E_1$	$E_2$	$K_{SEM}$	Koppl.-Konst. in SEM		
				X	$\alpha$	$\beta$
1	-0.80	-0.39	$1 \cdot 10^7$	4.23	1.33	1.57
2	+0.21	+0.50	$9 \cdot 10^4$	-	2.97	0.80
3	+0.20	+0.46	$2 \cdot 10^4$	-	2.36	0.58

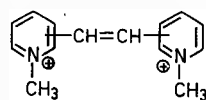
Alle R.S. müssen zwei Bedingungen erfüllen:

a) Ausreichende Planarität, wie der Vergleich 4/5 zeigt [3].



	$E_1$	$E_2$	$K_{SEM}$
4	-0.75	-0.68	$\sim 20$
5	-0.82	-0.34	$1 \cdot 10^8$

b) Möglichkeit zur Ausbildung «chinoider» Strukturen in RED oder OX. Das Problem entspricht der Nichtexistenz von m-Chinonen und wird durch 6-11 demonstriert [3].



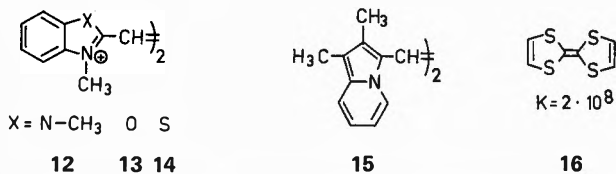
6-11

	Verknüpf.	$E_1$	$E_2$	$K_{SEM}$
6	p,p	-0.66	-0.45	$4 \cdot 10^3$
7	o,o	-0.66	-0.47	$2 \cdot 10^3$
8	o,p	-0.66	-0.46	$2 \cdot 10^3$
9	m,p	(-1.05)	-0.58	-
10	m,o	(-0.93)	-0.55	-
11	m,m	(-1.02)	-0.80	-

Während 6-8 sowohl hinsichtlich der Lage von  $E_1$  und  $E_2$  als auch  $K_{SEM}$  sich fast identisch verhalten, wandert bei Vorliegen von m-Verknüpfungen (9, 10 und besonders 11) bereits  $E_2$  zu negativeren Potentialen und  $E_1$  kann wegen Irreversibilität nicht mehr bestimmt werden.

X kann auch in fünfgliedrige Endgruppen eingebaut sein. 12-16 illustrieren einige Variationsmöglichkeiten.

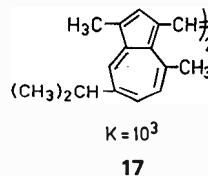
Von diesen haben 16 und seine Derivate in letzter Zeit erhebliche Bedeutung erlangt, weil ihre Reaktion mit bestimmten Elektronenakzeptoren zu Radikalanion/kation-Kombinationen führt, deren



	X	$K_{SEM}$
12 [4]	N	350
13 [4]	O	$2 \cdot 10^5$
14 [4]	S	$4 \cdot 10^4$
15 [5]	-	320
16 [6]	-	$2 \cdot 10^6$

Kristalle hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen [7] («organische Metalle»).

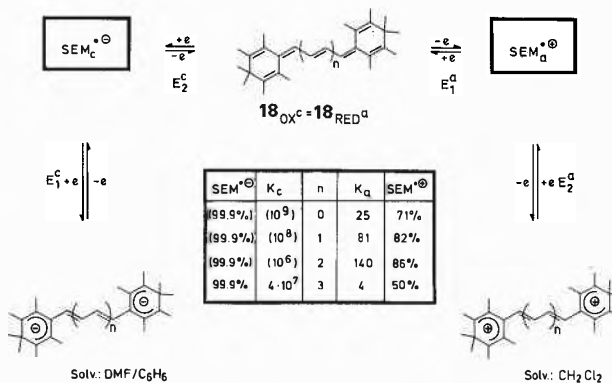
Auch cyclische  $\pi$ -Systeme können als Endgruppen dienen, z.B. das Azulenderivat 17 (RED), das auch als SEM und OX isolierbar ist [8].



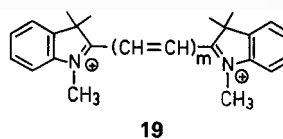
17

3. Variation: Offenkettige, vinyloge R.S.

Die Polyene 18,  $n = 0-3$ , mit gekreuzt konjugierten Enden erweisen sich sogar als vierstufige Redoxsysteme mit fünf Partnern,



allerdings nur für 18,  $n = 3$ , voll reversibel. Dagegen sind 18<sup>SEM+</sup> und 18<sup>SEM+</sup> in allen Fällen durch reversible Potentiale gekennzeichnet [9]. Wegen unterschiedlicher Verdrehung sind keine Gesetzmässigkeiten bei den Vinylogen zu erkennen. Dagegen belegt 19 als Beispiel für zahlreiche andere Fälle, dass



19

m	1	2	3	4	5
K	$8 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^3$	3	$2 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4}$

$K_{SEM}$  mit wachsender Vinylgruppenzahl stark abnimmt [10]. Dabei besteht lineare Proportionalität zwischen  $\log K_{SEM}$  und dem in SCF-Berechnungen für die Radikationen eingesetzten Coulombschen Repulsionsintegrale  $J_{SEM}^{mm}$  [11].

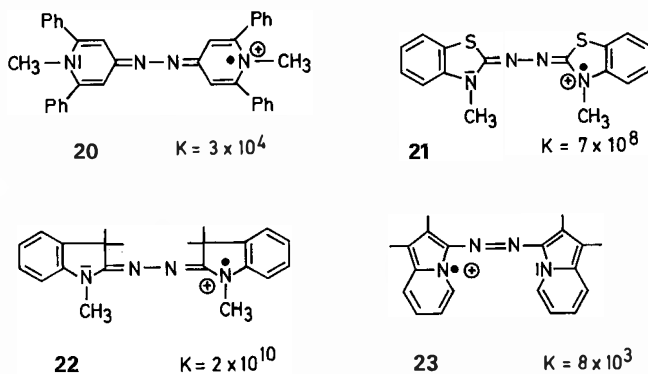
Im R.S. A besitzen die Radikationen jeweils die längstwellige Absorption. Die vinylogen Formen SEM verhalten sich generell wie Cyanine, RED und OX jedoch wie Polyene. 19 demonstriert dieses Verhalten [12].

Absorptionsmaxima (nm) von 19

m	1	2	3	4	5
RED	370	410	435	461	482
SEM	774	884	996	1135	1290
OX	406	430	454	485	514

4. Variation: Azasubstitution

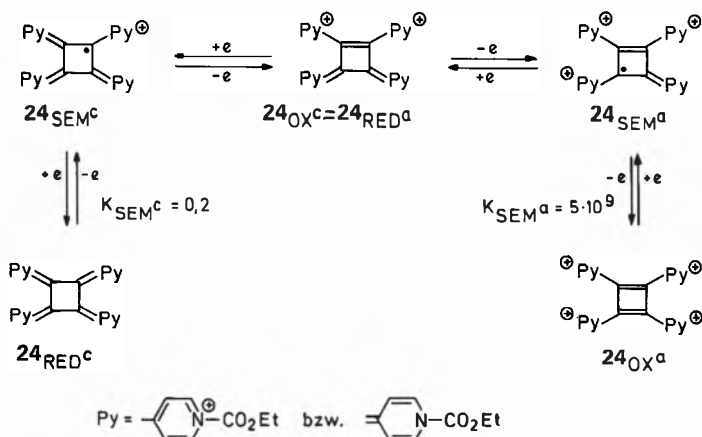
Diazaderivate mit benachbarten N-Atomen sind besonders leicht zugänglich. Sie bilden vorzügliche reversible R.S. mit gegenüber dem Grundkörper positiverem Potentialbereich und höherem  $K_{SEM}$ . 20 bis 23 deuten die Variationsmöglichkeiten an.



5. Variation: Kombination von RED und OX.  
Nach dem Schema

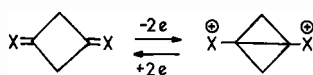


ist ein dem Quadratsäuredianion vergleichbares Vierring-dikation denkbar. Ein reales Beispiel zeigt das blaue Dikation 24, das sich als zentrales Glied eines vierstufigen Redoxsystems mit voller Reversibilität erweist [13].

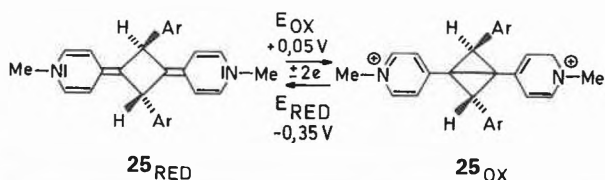


Bemerkenswert sind das isolierbare Radialen 24<sub>RED<sup>c</sup></sub> und das Cyclobutadien 24<sub>OX<sup>a</sup></sub>, dessen Lebensdauer an der Elektrode ~1 min beträgt und dessen Antiaromatizität zu ~12 kcal/mol abgeschätzt werden konnte.

6. Variation:  $\pi$ -Bindungen ohne  $\sigma$ -Bindungen.  
Diese ungewöhnliche Variation sollte das System



bieten, falls X zu starker Konjugation fähig ist, da die Brückenbindung im Bicyclobutan fast reinen  $p$ -Charakter besitzt. Eine Realisierung des Konzepts gelang mit 25, das sich als 25<sub>RED</sub> und als 25<sub>OX</sub> isolieren lässt [14].



Beide Formen sind bei den gleichen Potentialen reversibel mit 2e-Stöchiometrie ineinander überführbar. Auswertung der elektrochemischen Daten offenbart einen ECE-Prozess mit  $K \sim 10^{-9}$ . Einelektronentransfer aus 25<sub>RED</sub> bzw. in 25<sub>OX</sub> erzeugt zwei verschiedene (Geometrie!) aber energetisch ähnliche Radikalkationen, die durch eine spezielle Art von Valenzautomerie [14] oder besser Elektromerie [15] miteinander verknüpft sind.

Autoreferat

Literatur

- 1 S. Hünig: Liebigs Ann. Chem. 676 (1964) 32.
- 2 S. Hünig, B. Garner, G. Ruider und W. Schenk: Liebigs Ann. Chem. 1973, 1036.
- 3 S. Hünig, J. Gross und W. Schenk: Liebigs Ann. Chem. 1973, 324.
- 4 S. Hünig, D. Scheutzow und H. Schlaf: Liebigs Ann. Chem. 765 (1972) 110.
- 5 S. Hünig und F. Linhart: Liebigs Ann. Chem. 1976, 317.
- 6 S. Hünig, G. Kiesslich, H. Quast und D. Scheutzow: Liebigs Ann. Chem. 1973, 310.
- 7 Vergl. H.J. Perlstein: Angew. Chem. 89 (1977) 534.
- 8 S. Hünig, D. Scheutzow und H. J. Friedrich: Angew. Chem. 76 (1964) 818.
- 9 S. Hünig, M. Horner und P. Schilling: Angew. Chem. 87 (1975) 548.
- 10 S. Hünig, D. Scheutzow und H. Schlaf: Liebigs Ann. Chem. 765 (1972) 110, 126; S. Hünig, D. Scheutzow, H. Schlaf und A. Schott: Liebigs Ann. Chem. 1974, 1423; S. Hünig, D. Scheutzow, H. Schlaf und H. Pütter: Liebigs Ann. Chem. 1974, 1436; S. Hünig, F. Linhart und D. Scheutzow: Liebigs Ann. Chem. 1975, 2089, 2102; S. Hünig und H.-C. Steinmetzer: Liebigs Ann. Chem. 1976, 1039, 1060.
- 11 P. Čársky, S. Hünig, D. Scheutzow und R. Zahradnik: Tetrahedron 25 (1969) 4781; S. Hünig, D. Scheutzow, P. Čársky und R. Zahradnik: J. Phys. Chem. 75 (1971) 335.
- 12 S. Hünig und F. Linhart: Liebigs Ann. Chem. 1975, 2116.
- 13 S. Hünig und M. Horner: Angew. Chem. 89 (1977) 424.
- 14 S. Hünig und M. Horner: J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 6120, 6122.

Berner Chemische Gesellschaft

30. November 1977

Prof. Dr. A. Bauder (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich, Universitätstrasse 22, 8006 Zürich)

Struktur und Dynamik von Molekeln mit endlichen internen Bewegungen

Unsere Anschauungen über Struktur und Eigenschaften von Molekeln sind einem dauernden Entwicklungsprozess unterworfen. Die physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden, insbesondere die Spektroskopie, haben in den letzten 50 Jahren entscheidend zum heutigen Bild von Molekeln beigetragen. Um die in den Molekülspektren enthaltene Information interpretieren zu können, muss eine quantenmechanische Beschreibung von Molekeln eingeführt werden. Die folgende Approximation hat sich dabei bewährt. Die Dynamik der Kernbewegungen erfolgt in einem Potential, das durch die Elektronenbewegung bei vorerst festgehaltenen Kernen verursacht wird. Während bei quasi-starreren Molekeln, deren Kerne nur kleine Schwingungen um ihre Gleichgewichtslagen ausführen, die Potentialminima durch Barrieren von annähernd einer Bindungsenergie getrennt sind, so sind bei flexiblen Molekeln mehrere Potentialminima durch kleine Barrieren verbunden, wobei die Kerne Bewegungen endlicher

Amplitude ausführen. Die letztere Klasse von Molekeln wirft neuartige Probleme bei der Beschreibung der Kernbewegungen auf. Konformationsänderungen, vor allem bei biologisch wichtigen Molekeln, sind ein Ausdruck für die vielfältigen Möglichkeiten dieser Klasse.

Die Mikrowellenspektroskopie hat sich als ausgezeichnete Methode zur Untersuchung flexibler Molekeln erwiesen. Die Kopplung der endlichen internen Bewegungen mit der Gesamttotation der Molekel führt zu Verschiebungen und Aufspaltungen der Rotationsübergänge. Von den typischen Beispielen flexibler Molekeln mit internen Rotationen, Inversion, Ringdeformation oder komplexeren Bewegungsformen wurden im Vortrag Beispiele mit interner Rotation herausgegriffen.

Die Brenztraubensäure-Molekel ( $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ ) besitzt drei interne Rotationsmöglichkeiten, eine interne Rotation der Methylgruppe, der Hydroxylgruppe und eine interne Rotation der beiden Endgruppen und die zentrale C—C-Bindung. Die beiden letzten Bewegungen erfolgen in tiefen Potentialmulden, so dass nur eine einzige Konformation der Brenztraubensäure identifiziert wurde, die durch die trans Anordnung der beiden Carbonyl-Gruppen und eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zur  $\alpha$ -Carbonyl-Gruppe gekennzeichnet ist. Neben den drei Trägheitsmomenten für die Gesamttotation konnte die Potentialbarriere und die Richtung der internen Drehachse für die Methylgruppe aufgrund einer sorgfältigen Analyse des Mikrowellenspektrums bestimmt werden. Durch Messung aller einfach isotop substituierten Molekeln wurde die genaue geometrische Struktur erhalten. Insbesondere wurde damit auch die Konformation der Methylgruppe abgeklärt. Sie zeigte eine ekliptische Anordnung einer C—H-Bindung zur Carbonylgruppe, wie sie regelmässig in analogen Fällen beobachtet wurde.

Nitroethan ist durch die fast freie interne Rotation der Nitrogruppe bemerkenswert. Für die Zuordnung und Analyse des recht komplexen Mikrowellenspektrums musste eine Doppelresonanzmethode eingesetzt werden.

In Molekeln mit zwei Methylgruppen werden die Rotationsübergänge unter dem Einfluss der internen Rotationen in mehrere Linien aufgespalten. Solche Aufspaltungen lassen sich durch Symmetrie-Betrachtungen vorhersagen. Eine Erweiterung der Konzepte der Decksymmetrie bei quasistarren Molekeln auf flexible Molekeln führt zur isometrischen Gruppe. Man geht von einer Betrachtung aller Kern-Kern-Abstände einer flexiblen Molekel aus. Es existieren unter anderen zwei Darstellungen der Symmetrie-Operationen durch Permutationen oder durch Substitutionen der Koordinaten der internen Bewegungen. Die isometrische Gruppe erlaubt auch die Lösung nicht-spektroskopischer Fragestellungen, wie anhand der Chiralität flexibler Molekeln demonstriert wurde.

An einem letzten Beispiel wurde gezeigt, dass auch bei einer kleinen Molekel wie Aethylen-Glycol unsere Kenntnisse über Konformationen und die internen Bewegungen noch sehr rudimentär sind. Quantenchemische ab initio Rechnungen sind ein geschätztes Hilfsmittel zur Gewinnung einer ersten Übersicht und eventuell auch einer Vereinfachung der nötigen Modellvorstellungen. Erste vorläufige Resultate der Analyse des Mikrowellenspektrums des dideutierten Glycols ( $\text{CH}_2\text{OD}-\text{CH}_2\text{OD}$ ) wurden präsentiert.

Autoreferat

## Société Vaudoise des Sciences Naturelles

8. Februar 1978.

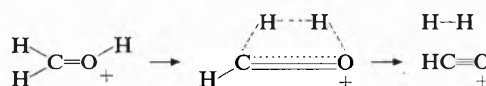
Prof. Dr. D. H. Williams (University Chemical Laboratory, Cambridge University, Cambridge, England)

### Application of Mass Spectrometry in Chemistry and Biochemistry

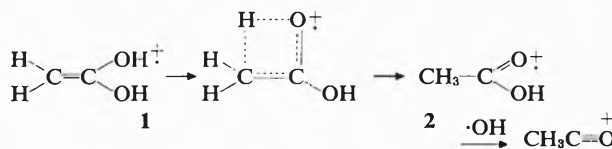
The mass spectrometer can be used to measure the kinetic energy released in a chemical reaction. Reactions which release kinetic energy fall into two broad classes: those in which a relatively specific kinetic energy release occurs, and those in which a broad

range of kinetic energies is released [1]. The former class appear to be reactions in which the actual dissociation step is associated with a decrease in potential energy after a transition state for dissociation is passed. Thus, these dissociation steps have reverse active energies, and a portion of this reverse activation energy is released as kinetic energy as the forward dissociation occurs. In contrast, the release of a broad range of kinetic energies following a dissociation is frequently associated with a situation where the actual dissociation step does not involve a reverse activation energy, but the dissociation is occurring with excess energy in the transition state. This excess energy in the transition state for dissociation normally arises when the species which is initially generated must first undergo a rate-determining (high-energy) rearrangement process before dissociation occurs.

An example of the former class of reaction is the 1,2-elimination of  $\text{H}_2$  from protonated formaldehyde. The reaction is symmetry-forbidden, involves a large reverse activation energy (ca. 50 kcal mol<sup>-1</sup>), of which some 33 kcal mol<sup>-1</sup> appears as mutual repulsion of the products (i. e. kinetic energy release) [2].



An example of the second class is found in the dissociation of a species initially generated as the ionised enol (1) of acetic acid. This species undergoes a rate-determining rearrangement to ionised acetic acid (2) and this process requires  $\sim 50$  kcal mol<sup>-1</sup>. The dissociation of (2) to an acetyl ion and a hydroxyl radical requires only 21 kcal mol<sup>-1</sup>; this last step (taking place after 1  $\rightarrow$  2) therefore occurs with excess energy in the transition state, and a range of kinetic energies (average 2.2 kcal mol<sup>-1</sup>) is released. In contrast, directly generated ionised acetic acid (2) dissociates via  $\cdot\text{OH}$  loss with the release of only a narrow range of kinetic energies (average 0.3 kcal mol<sup>-1</sup>) [3].



Mass spectrometry has also been used in the structure elucidation of peptide antibiotics of the echinomycin group and the vancomycin group. Chemical ionisation studies have established (in conjunction with other techniques) that ristocetin A (a member of the vancomycin group) contains a tetrasaccharide comprising mannose, glucose, arabinose and rhamnose, and we conclude that the antibiotics ristocetin A and ristomycin A are identical. Californium plasma desorption mass spectra establish the molecular weight of ristocetin A (containing six free sugars) as  $2063 \pm 5$  a. m. u. On the basis of this molecular weight, and chemical studies, ristocetin A contains seven substituted benzene rings, each of which forms a constituent part of an aromatic amino acid [4].

Major portions of a manganese-containing superoxide-dismutase have been sequenced by mass spectrometry [5]. The protein was digested by a selection of relatively nonspecific enzymes (papsin, elastase, thermolysin), and the mixtures of peptides so produced were partially separated by chromatography on Sephadex, and by preparative paper electrophoresis. After suitable derivatisation (N-acetylation, followed by permethylation), the simple mixtures of peptides were sequenced by mass spectrometry.

Summarized by the author

### References

- 1 D. H. Williams: *Accts. Chem. Res.* 10 (1977) 280.
- 2 D. H. Williams and G. Hvistendahl: *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6753.
- 3 H. Schwartz and D. H. Williams: unpublished work.
- 4 D. H. Williams and V. Rajananda: unpublished work.
- 5 T. J. Blake, A. Auffret and D. H. Williams: unpublished work.

# Praxis, Technik

## Die Einführung des internationalen Masssystems in der Schweiz



P. Jakober \*  
Ingenieurschule Burgdorf

Wesentlichste Punkte, die den Chemiker betreffen

Das Bundesgesetz über das Messwesen vom 9. Juni 1977 und die Einheiten-Verordnung vom 23. November 1977 haben am 1. Januar 1978 Rechtsgültigkeit erlangt. Was beinhaltet dieses Gesetz und welches sind für den Chemiker die wichtigsten Neuerungen?

### 1. Gesetzliche Einheiten

Es wird zwischen den folgenden gesetzlichen Einheiten unterschieden:

- Basiseinheiten des internationalen Einheiten-Systems
- Abgeleitete Einheiten
- Einheiten ausserhalb des SI
- Die dezimalen Vielfache und Teile der SI-Einheiten.

#### 1.1. Die Basiseinheiten des internationalen Einheiten-Systems

Die Basiseinheiten des internationalen Einheiten-Systems sind die von der Generalkonferenz über Mass und Gewicht festgelegten Einheiten (Vertrag vom 20. Mai 1875 über die Errichtung eines internationalen Mass- und Gewichtsbüros/Meterkonvention).

#### 1.2. Abgeleitete Einheiten

Die abgeleiteten Einheiten werden, ausgehend von den Basiseinheiten, als algebraische Ausdrücke unter Benutzung der mathematischen Zeichen für Multiplikation und Division dargestellt. Dabei soll die Beziehung

Tabelle 1: Die Basiseinheiten

Grösse	Name der Einheit	Kurzzeichen
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
Elektrische Stromstärke	Ampere	A
Thermodynamische Temperatur	Kelvin	K
Stoffmenge	Mol	mol
Lichtstärke	Candela	cd

zu den Basiseinheiten kohärent sein, d.h. abgeleitete und Basiseinheit müssen durch Einheitengleichungen miteinander verbunden sein, in denen keine von 1 verschiedene Zahlenfaktoren vorkommen. Die Zahl der in der Einheiten-Verordnung aufgeführten abgeleiteten Einheiten beträgt 46, davon tragen 17 einen besonderen Namen mit dazugehörigem Symbol. Beispiele von abgeleiteten Einheiten finden sich unter 2.

#### 1.3. Einheiten ausserhalb des SI

Für besondere Zwecke sind 25 Einheiten, die ausserhalb des SI stehen, festgelegt, deren Verwendung wird durch den Bundesrat geordnet. Beispiele von Einheiten dieser Art finden sich unter 2.

### 2. Einheiten, die für den Chemiker von besonderem Interesse sind

#### 2.1. Einheit der Stoffmenge

Das Mol (Kurzzeichen: mol) ist im Gegensatz zum früheren Gesetz im neuen Bundesgesetz verankert. Es ist wie folgt definiert:

1 Mol ist die *Stoffmenge* eines Systems, das aus ebensoviel Einzelteilchen besteht, wie Atome in 0,012 kg des Kohlenstoffnuklids  $^{12}\text{C}$  enthalten sind. Bei Benutzung des Mol müssen die Einzelteilchen spezifiziert sein und können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen sowie andere Teilchen oder Gruppen solcher Teilchen genau angegebener Zusammensetzung sein.

Zu beachten ist, dass die Einheit klein geschrieben zu verwenden ist, wenn sie zusammen mit Zahlenwerten gebraucht wird.

#### 2.2 Einheit der Kraft

Die abgeleitete SI-Einheit der *Kraft* ist das Newton

\* Dr. P. Jakober, Dozent an der Chemie-Abteilung der Ingenieurschule, CH-3400 Burgdorf

(N). Es ist definiert als die *Kraft*, die einem Körper der Masse 1 kg die Beschleunigung 1 m/s<sup>2</sup> erteilt.

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$$

Die zufolge des Schwerfeldes auftretenden masseproportionalen Kräfte sind in Newton anzugeben. Das Gewicht als Beispiel einer solchen Kraft muss also in Newton angegeben werden. Die im geschäftlichen Verkehr durch Wägungen ermittelten Warenmengen sind nicht in Kräfteinheiten, sondern in Masseinheiten anzugeben. Alle anderen Einheiten der Kraft, wie p, kp, dyn, usw. sind keine gesetzlichen Einheiten.

### 2.3. Einheiten des Druckes

Die abgeleitete SI-Einheit des *Druckes* (und auch der mechanischen Spannung) ist das Pascal (Pa).

1 Pascal ist gleich dem *Druck*, der auf eine ebene Fläche von 1 m<sup>2</sup> senkrecht und gleichmässig die Kraft 1 N ausübt.

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

Da das Pascal einen sehr kleinen Druck darstellt, werden meistens dezimale Vielfache der Einheit N m<sup>-2</sup> verwendet. Für die Angabe des Druckes von Fluiden darf als «Einheit mit eingeschränktem Anwendungsbereich», die neben der SI-Einheit verwendet werden kann, auch das Bar (bar) verwendet werden, wobei gilt

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa.}$$

Die Unterscheidung von Absolutdruck und Differenzdruck (Überdruck, Unterdruck) ist in der Bezeichnung der *Grösse* und nicht an der Benennung der Einheit vorzunehmen. Es sollte also nicht wieder die Unsitte weitergeführt werden, an die Endung der Einheit ein ü, resp. ein a anzuhängen, sondern man hat z. B. *p* für Absolutdruck oder  $\Delta p$  für Differenzdruck anzugeben. Für den atmosphärischen Druck soll das Kurzzeichen  $p_{\text{amb}}$  (vom franz. pression ambiante) verwendet werden, für den barometrischen Überdruck  $p_e$  (vom franz. pression effective) (vgl. dazu auch SNV-Norm 012100, Seite 29/30).

### 2.4 Einheit der Energie

Für alle Arten von *Energie*, also auch thermische Energie (Wärmemenge) und Arbeit, wird als abgeleitete SI-Einheit das Joule (J), Aussprache džul, verwendet. 1 Joule ist gleich der *Arbeit*, die verrichtet wird, wenn der Angriffspunkt der Kraft 1 N in Richtung der Kraft um 1 m verschoben wird.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

Die gute alte Einheit kcal hat also endgültig ausgedient!

Meist wird man die Angaben als dezimale Vielfache der Einheit J machen, z. B. kJ oder MJ. Für 3600 J kann man auch 1 Wh nehmen, 1 kWh sind demzufolge 3,6 MJ.

### 2.5. Einheit der Leistung

Analog wie bei der Energie ist nur noch 1 Einheit gültig: das Watt (W).

1 Watt ist gleich der *Leistung*, die während der Zeit 1 s gleichmässig wirkend die Energie 1 J umsetzt.

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-3}$$

Alle anderen Leistungseinheiten wie PS, erg s<sup>-1</sup>, m kp s<sup>-1</sup>, kcal h<sup>-1</sup>, usw. sind nicht mehr gesetzliche Einheiten! Man wird sich also daran gewöhnen müssen, dass auch die Leistung von thermischen Maschinen (Auto!) in W oder dezimalen Vielfachen davon angegeben wird.

### 2.6. Einheit der dynamischen Viskosität

Die abgeleitete SI-Einheit der *dynamischen Viskosität* ist die Pascalsekunde (Pa s).

1 Pascalsekunde ist gleich der *dynamischen Viskosität* eines laminar strömenden homogenen Fluids, in dem zwischen zwei Ebenen, parallel im Abstand 1 m verlaufenden Schichten mit dem Geschwindigkeitsunterschied 1 m s<sup>-1</sup> die Schubspannung 1 Pa herrscht.

$$1 \text{ Pa s} = 1 \text{ N s m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Einheit Poise (P) oder das vom Poise abgeleitete cP sind ungesetzliche Einheiten.

### 2.7. Einheit der kinematischen Viskosität

Die abgeleitete SI-Einheit der *kinematischen Viskosität* ist der Quadratmeter durch Sekunde (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).

1 Quadratmeter durch Sekunde ist gleich der *kinematischen Viskosität* eines homogenen Fluids der dynamischen Viskosität 1 Pa s und der Dichte 1 kg m<sup>-3</sup>.

Die Einheit Stokes (St) wie auch alle anderen Viskositäts-Einheiten haben keine gesetzliche Gültigkeit mehr.

### 2.8. Einheiten der Radioaktivität und ionisierender Strahlen

– Die *Aktivität* einer radioaktiven Quelle wird mit der abgeleiteten SI-Einheit Becquerel (Bq) angegeben.

1 Becquerel ist die *Aktivität* einer radioaktiven Quelle, in welcher im Mittel eine Umwandlung oder ein isomerer Übergang je Sekunde stattfindet.

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$$

– Immerhin darf in Strahlenschutz und Medizin auch noch das altbekannte Curie (Ci) gebraucht werden:

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^7 \text{ Bq.}$$

– Die *Energiedosis* (absorbierte Dosis) wird in der abgeleiteten SI-Einheit Gray (Gy) gemessen.

1 Gray ist gleich der *Energiedosis*, die bei Übertragung der Energie 1 J auf Materie der Masse 1 kg durch ionisierende Strahlung räumlich konstanter Energieflussdichte und Energieverteilung entsteht.

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1} = 1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

Daneben darf aber wiederum in Strahlenschutz und Medizin die Einheit Rad (rd) verwendet werden:

$$1 \text{ rd} = 0,01 \text{ Gy.}$$

- Eine besondere (Nicht-SI-) Einheit für die *Äquivalentdosis* ist das Rem (rem). Für Strahlung mit dem Qualitätsfaktor 1 gilt: 1 rem = 0,01 Gy.
- Die *Energiedosisleistung* (absorbierte Dosisleistung) wird mit Hilfe der abgeleiteten SI-Einheit Gray durch Sekunde angegeben.  
1 Gray durch Sekunde ist gleich der *Energiedosisleistung*, bei der während der Zeit 1 s durch ionisierende Strahlung zeitlich unveränderlicher Energieflussdichte und Energieverteilung die Energiedosis 1 Gy entsteht.
- Die *Ionendosis* (Expositions-dosis) wird in der Einheit Coulomb durch Kilogramm ( $C\ kg^{-1}$ ) angegeben. 1 Coulomb durch Kilogramm in Luft ist gleich der *Ionendosis*, die erreicht wird, wenn durch Photonenstrahlung, bei räumlich konstanter Energieflussdichte und Energieverteilung, in Luft der Masse 1 kg soviel Ionen eines Vorzeichens erzeugt worden sind, dass ihre Ladung 1 C beträgt.
- Die *Ionendosisleistung* (Expositions-dosisleistung) hat in der abgeleiteten SI-Einheit Ampere durch Kilogramm ( $A\ kg^{-1}$ ) angegeben zu werden. 1 Ampere durch Kilogramm ist gleich der *Ionendosisleistung*, bei der durch Photonenstrahlung zeitlich unveränderlicher Energieflussdichte und Energieverteilung die Ionendosis 1 C  $kg^{-1}$  während der Zeit 1 s entsteht.  
Als besondere Einheit für die Ionendosis in Strahlenschutz und Medizin ist das Röntgen immer noch zugelassen:  
 $1\ R = 0,000\ 258\ C\ kg^{-1}$ .

### 2.9. Atomphysikalische Einheiten für Masse und Energie

#### - Teilchenmasse

Die atomphysikalische Einheit für die Angabe von *Teilchenmassen* ist die atomare Masseneinheit (u). 1 atomare Masseneinheit ist der 12te Teil der Masse eines Atoms des Nuklids  $^{12}C$ .

$$1\ u \approx 1,6605655 \cdot 10^{-27}\ kg$$

#### - Energie

Die atomphysikalische Einheit der *Energie* ist das Elektronenvolt (eV).

1 Elektronenvolt ist die kinetische Energie, die ein Elektron beim Durchlaufen einer Potentialdifferenz von 1 V im Vakuum gewinnt.

$$1\ eV \approx 1,6021892 \cdot 10^{-19}\ J$$

### 2.10. Einheiten der Wärme

#### - Entropie

Die abgeleitete SI-Einheit der *Entropie* ist das Joule durch Kelvin ( $J\ K^{-1}$ ).

1 Joule durch Kelvin ist die Entropiezunahme eines Systems, dem eine Wärmemenge 1 J bei einer gleichbleibenden thermodynamischen Temperatur von 1 K zugesetzt wird, vorausgesetzt, dass im System keine irreversiblen Vorgänge erfolgen.

$$1\ J\ K^{-1} = 1\ kg\ m^2\ s^{-2}\ K^{-1}$$

#### - Massenbezogene Wärmekapazität (spezifische Wärmekapazität)

Die abgeleitete SI-Einheit der *massenbezogenen Wärmekapazität* ist das Joule durch Kilogramm Kelvin ( $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ ).

1 Joule durch Kilogramm Kelvin ist die massenbezogene Wärmekapazität eines homogenen Körpers von der Masse 1 kg, in dem eine zugeführte Wärmemenge von 1 J eine Temperaturerhöhung von 1 K verursacht.

$$1\ J\ kg^{-1}\ K^{-1} = 1\ m^2\ s^{-2}\ K^{-1}$$

#### - Wärmeleitfähigkeit

Die abgeleitete SI-Einheit der *Wärmeleitfähigkeit* ist das Watt durch Kelvin Meter ( $W\ K^{-1}\ m^{-1}$ ).

1 Watt durch Kelvin Meter ist die Wärmeleitfähigkeit eines homogenen Körpers, in dem eine Temperaturdifferenz von 1 K zwischen zwei planparallelen Flächen von 1  $m^2$  im Abstand 1 m einen Wärmefluss von 1 W erzeugt.

$$1\ W\ K^{-1}\ m^{-1} = 1\ kg\ m\ s^{-3}\ K^{-1}$$

#### - Wärmeübergangskoeffizient

Die abgeleitete SI-Einheit des *Wärmeübergangskoeffizienten* ist das Watt durch Quadratmeter Kelvin ( $W\ K^{-1}\ m^{-2}$ ).

1 Watt durch Quadratmeter Kelvin ist der Wärmeübergangskoeffizient an einer Grenzfläche zwischen zwei Systemen, durch welche eine Wärmestromdichte von 1  $W\ m^{-2}$  fließt, wenn dabei die Temperaturdifferenz der zwei Systeme 1 K beträgt.

$$1\ W\ K^{-1}\ m^{-2} = 1\ kg\ s^{-3}\ K^{-1}$$

### 3. Umrechnungsfaktoren (3 Prozent genau) für die Umrechnung einiger gebräuchlicher SI-Einheiten

*Kraft*: 1 kp  $\approx$  10 N    1 N  $\approx$  0,1 kp

*Druck*: 1 at  $\approx$  1 atm  $\approx$  1 bar

1 Torr (mm Hg)  $\approx$  1,3 mbar    1 mbar  $\approx$  0,75 Torr

*Energie*: 1 kcal  $\approx$  4,2 kJ    1 kJ  $\approx$  0,24 kcal

*Leistung*: 1 PS  $\approx$  0,74 kW    1 kW  $\approx$  1,4 PS

*Dyn. Viskosität*: 1 P = 0,1 Pa s    1 Pa s = 10,0 P

*Kin. Viskosität*: 1 St =  $10^{-4}\ m^2\ s^{-1}$      $1\ m^2\ s^{-1} = 10^4\ St$

*Massenbez. Wärmekapazität*:

1 kcal  $kg^{-1}\ K^{-1} \approx 4,2\ kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$

*Wärmeleitfähigkeit*:

1 kcal  $m^{-1}\ h^{-1}\ K^{-1} \approx 1,2\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$

1 W  $m^{-1}\ K^{-1} \approx 0,86\ kcal\ m^{-1}\ h^{-1}\ K^{-1}$

*Wärmeübergangskoeffizient*:

1 kcal  $m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1} \approx 1,2\ W\ m^{-2}\ K^{-1}$

1 W  $m^{-2}\ K^{-1} \approx 0,86\ kcal\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}$

### 4. Dezimale Vielfache und Teile von Einheiten

Alle Vorsätze sind nun genau festgelegt, so auch die für  $10^{18}$  Exa (E) und  $10^{16}$  Peta (P). Die Regeln für die Verwendung dieser Vorsätze wurden in [8] bereits aufgeführt.

## 5. Pflicht zur Verwendung der gesetzlichen Einheiten und Übergangsbestimmungen

Die Pflicht zur Verwendung der gesetzlichen Einheiten ist in Art. 7 des Bundesgesetzes über das Messwesen [1] festgehalten: <sup>2</sup>Physikalische Grössen sind in gesetzlichen Einheiten anzugeben:

- a) in Handel und Verkehr;
- b) in Erlassen, Verfügungen, Verträgen und sonstigen amtlichen Akten des Bundes, der Kantone und übrigen öffentlichen Körperschaften sowie von privaten Organisationen und von Einzelpersonen, die mit öffentlich-rechtlichen Aufgaben betraut sind.

Als Gnadenfrist für die alten Einheiten wurde vom Bundesrat der 31. Dezember 1982 festgelegt, nach diesem Zeitpunkt sollten nur noch die im neuen Gesetz vorgesehenen Einheiten zur Anwendung gelangen.

Es ist im Interesse aller zu hoffen, dass die Umstellung auf die gesetzlichen Einheiten, die ja ohnehin schon

meist gebraucht wurden, rasch vor sich geht. Die Anstrengung wird belohnt durch viele Vereinfachungen bei Berechnungen.

### Literatur

- 1 Bundesgesetz über das Messwesen vom 9. Juni 1977, Bern: Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale.
- 2 Einheiten-Verordnung vom 23. November 1977, Bern: EDMZ.
- 3 *H. D. Baehr*: Physikalische Grössen und ihre Einheiten, Berklmann, Düsseldorf 1974.
- 4 *W. Haeder* und *E. Gärtner*: Die gesetzlichen Einheiten in der Technik, Beuth, Berlin, Köln, Frankfurt 1974.
- 5 *Ch. Pache*, *E. Häusermann*: Technische Formeln mit SI-Einheiten, Sauerländer, Aarau 1974.
- 6 *A. Sacklowsky*, Einheitenlexikon, Deutsche Verlagsanstalt, Stuttgart 1973.
- 7 SNV-Norm Nr. 012100, Schweizerische Normenvereinigung, Zürich 1976.
- 8 *P. Jakober*: Das internationale Masssystem, *Chimia* 26 (1972) 35, 89.

## Closing the Performance Loop by Proper in-House Training for Computer Control of Batch Processing



D. J. Fraade\*  
Ciba-Geigy AG, Basel

### 1. Introduction

A great percentage of processing operations in Europe is batch—or discontinuous—in nature. This poses a whole new and different set of problems from those met in the more familiar continuous process plant. We realized this back in 1968 when we bought our first computer system in Europe and experienced the mental inertia, resistance and opposition to this new concept per se.

Before the dawn of our computer age we had available very capable production chemists, operators and workers. They had received adequate training in controlling the operations by means of conventional, local, pneu-

matic instrumentation mounted in a panel located out at the equipment configuration, the latter consisting of stirred reactors, vessels, pumps, condensers, portable heating and cooling facilities, etc. Although automation can improve working conditions, minimize job hazards, and reduce physical and mental effort, it also demands the continual updating of capable workers in new processes and control techniques.

The training of these people followed the established courses set up and given by our in-house training group. The course materials were (and are) based upon the traditional way of doing things—and the training books are a Basel-wide endeavor jointly by *Ciba-Geigy*, *Hoffmann-La Roche* and *Sandoz*. The courses cover chemical processing, raw materials and utilities, unit operations, heat transfer, separation processes, process control and automation. The goal as stated is to train the technical people so that they “can operate the equipment in the given environment with safety and based upon a knowledge of the technical processing, equipment and its functions.” Fig. 1–2 are typical of the training manual contents and format.

To be direct, all of the control done by the operator was local via panels mounted directly at the vessels. To meet the very stringent code requirements, it was all pneumatic and, therefore, highly decentralized. And this was well and good in the framework of such a concept.

\* D. J. Fraade, R-1241.1.01., Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

**Transmitter**

Transmitter sind spezielle Umformer oder Wandler, welche die Messgröße in ein pneumatisches oder elektrisches Einheitssignal verändern.

Je nach der umzuformenden Größe werden sie als Temperaturtransmitter, Niveaustandstransmitter, Drucktransmitter, Durchflussstransmitter usw. bezeichnet. An Transmittern können verschiedenste Empfangsgeräte (z. B. Anzeigegeräte, Registriergeräte, Regler) mit einheitlichem Signaleingang angeschlossen werden.

Je nach Art des Ausgangssignals unterscheidet man z. B. pneumatische und elektrische Transmitter. Pneumatische Transmitter haben – wie alle pneumatischen Geräte – den Vorteil, dass sie explosionsicher sind.

- 1 Pneumatische Transmitter
- 2 Elektrische Transmitter

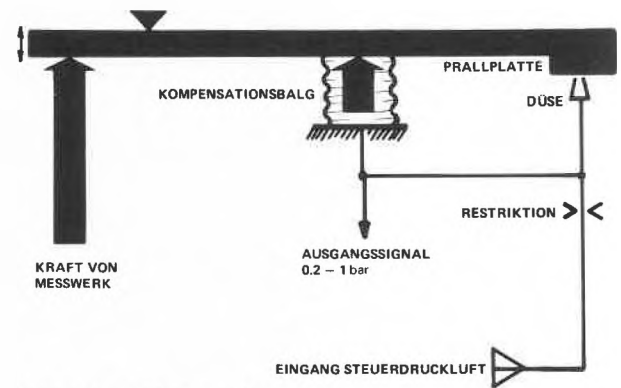
**Pneumatische Transmitter**

*Pneumatische Transmitter* haben (wie auch die pneumatischen Regler) als Grundelement ein Düse-Prallplatte-System, mit welchem sich eine als kleiner Weg anfallende Messgröße in einen pneumatischen Druck umformen lässt. Bei diesem System strömt Luft mit konstantem Überdruck über eine Drossel und durch eine Düse ins Freie. Vor der Düse ist in geringem Abstand eine Prallplatte angebracht, welche durch ein Messwerk ausgelenkt wird.

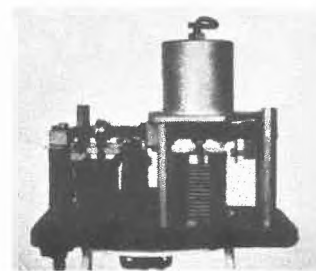
Je näher sich die Prallplatte an der Düse befindet, um so höher steigt der Druck zwischen Drossel und Düse und damit der Druck des Ausgangssignals (0,2–1,0 bar).

Beim bevorzugt angewendeten Kraftvergleichsverfahren wird an einem Waagebalken die Kraftwirkung eines Messwerkes (z. B. Balg, Tauchspule) mit der Kraftwirkung eines Kompensationsbalges (Rückführbalg) verglichen. Der Waagebalken dient zugleich als Prallplatte eines Düse-Prallplatte-Systems. Der Druck zwischen Drossel und Düse wirkt einerseits auf den Kompensationsbalg und stellt andererseits das pneumatische Ausgangssignal (0,2–1,0 bar) dar.

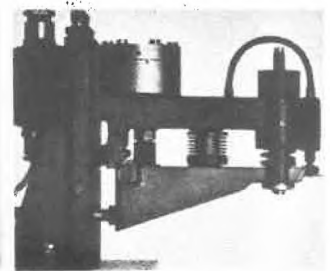
Bei Ungleichheit der beiden Kräfte steuert der dadurch ausgelenkte Waagebalken den Druck des Düse-Prallplatte-Systems so lange, bis die Kraft des Kompensationsbalges der Messkraft das Gleichgewicht hält. In diesem Zustand ist der Druck des Ausgangssignals ein Maß für die zu messende Größe.



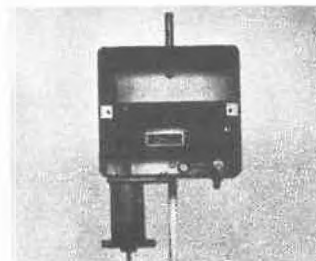
Pneumatischer Transmitter



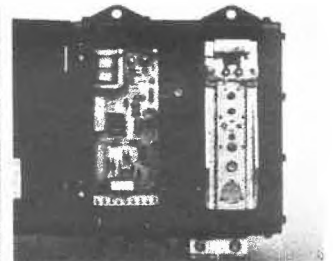
Niveaustandstransmitter



Temperaturtransmitter



Drucktransmitter



Temperaturtransmitter

**Elektrische Transmitter**

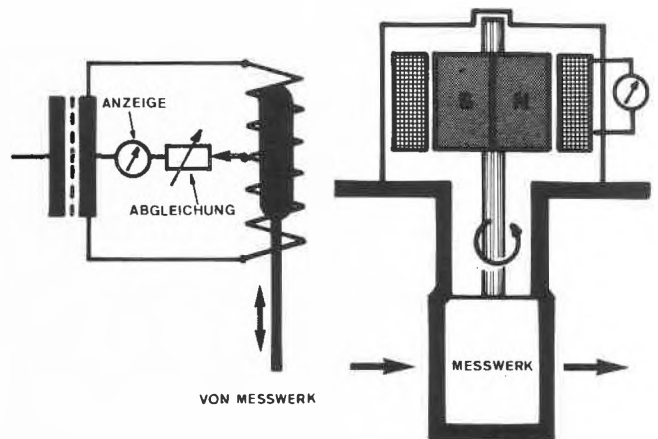
Sollen Messgrößen in Form elektrischer Signale übertragen und weiterverarbeitet werden, so sind *elektrische Transmitter (Ferngeber)* nötig. Ausnahmen: z. B. Widerstandsthermometer, Thermoelemente, Waagen mit elektrischen Kraftmessdosen.

Je nach Prinzip der Geräte unterscheidet man z. B. Widerstandsferngeber, induktive Ferngeber und Impulsferngeber.

Widerstandsferngeber formen mittels Schleifdrahtpotentiometern drehende Ausschläge von Messwerken in proportionale Widerstandsänderungen um.

Induktive Ferngeber können lineare oder drehende Bewegungen von Messwerken berührungslos übertragen. Bei den Ferngebern für lineare Bewegungen wird die Stellung eines Eisenkerns in einer Stromspule in ein proportionales Wechselstromsignal umgeformt.

Induktive Ferngeber für drehende Bewegungen sind z. B. Tachogeneratoren, bei welchen nach dem Dynamo-Prinzip ein der Drehzahl proportionaler Strom (analog) oder eine Impulsfolge (digital) erzeugt und zum Empfänger übertragen wird.



Elektrische Transmitter für lineare Bewegung

für drehende Bewegung

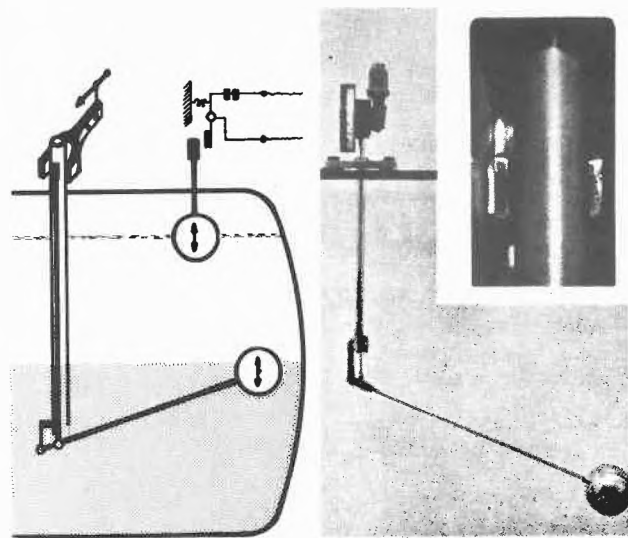
Fig. 1: Training manual material.

Shows the text and illustrations for basic measurements and control technology concepts (Pneumatic and Electronic Transmitters).

**Schwimmer-Messgeräte**

Ein Schwimmer (Hohlkörper) folgt unmittelbar den Änderungen des Flüssigkeitsniveaus. Die Bewegung des Schwimmers wird verschiedenartig auf eine Anzeigevorrichtung übertragen.

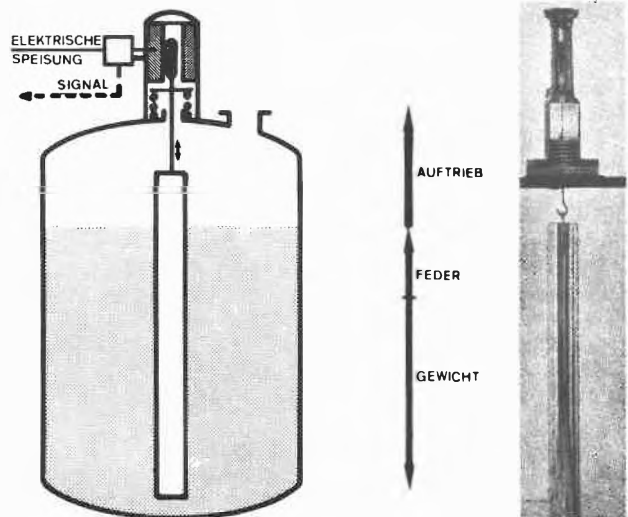
- Am Schwimmer ist ein senkrechter Stab befestigt, dessen Ende sich längs einer geeichten Skala bewegt. Nur für kleine, offene Behälter, z.T. auch als Grenzwertmelder für geschlossene Systeme mit Magnetschaltern.
- Der Schwimmer hängt an einem Seil, das über eine Rolle führt und mit einem Gegengewicht versehen ist. Die Bewegung des Schwimmers wird über die Rolle auf eine mechanische Anzeigevorrichtung übertragen.
- Der Schwimmer ist am Ende eines Schwenkarmes befestigt. Seine Bewegung wird über ein Gestänge verkleinert auf eine Anzeigevorrichtung übertragen.  
Mechanische Übertragung auf ein Zeigerwerk, bei geschlossenen Systemen mit Magnetkupplung.  
Pneumatische Übertragung mittels mechanisch/pneumatischen Transmitters. Fernanzeige und Grenzwertsignalisierung sind möglich.



Schwimmer mit magnetischer Messwertübertragung

Arbeitstechnik: Schwimmer mit Schwenkarm sind wegen der grossen Ausladung nicht für hohe, enge Behälter geeignet. Durch Korrosion oder Verschmutzung kann das Hebelsystem blockiert werden. Bei Korrosion kann sich die Schwimmerkugel mit Flüssigkeit füllen.

Verbund: Elektrische Übertragung mit mechanisch/elektrischem Transmitter, Fernanzeige, Grenzwertsignalisierung, Regleranschluss.



Verdrängungskörper mit induktiver Messwertübertragung

**Verdrängungskörper-Messgeräte**

Eine Feder wird durch die Gewichtskraft eines an ihr aufgehängten zylindrischen Tauchkörpers (Verdrängungskörper) belastet. Je nach Flüssigkeitsstand im Behälter vermindert sich die auf die Feder wirkende Kraft um die Auftriebskraft. Die Veränderung der Federlänge kann mechanisch, pneumatisch, magnetisch oder elektrisch auf eine Anzeigevorrichtung wie bei 3123 übertragen werden.

Arbeitstechnik: Der Auftrieb des Tauchkörpers – und damit die Messung – ist von der Dicke der Flüssigkeit abhängig. Verdrängungskörper sind auch für hohe, enge Behälter gut geeignet.

Verbund: Wie Schwimmer-Messgeräte.

**Druck-, Differenzdruckmessgeräte**

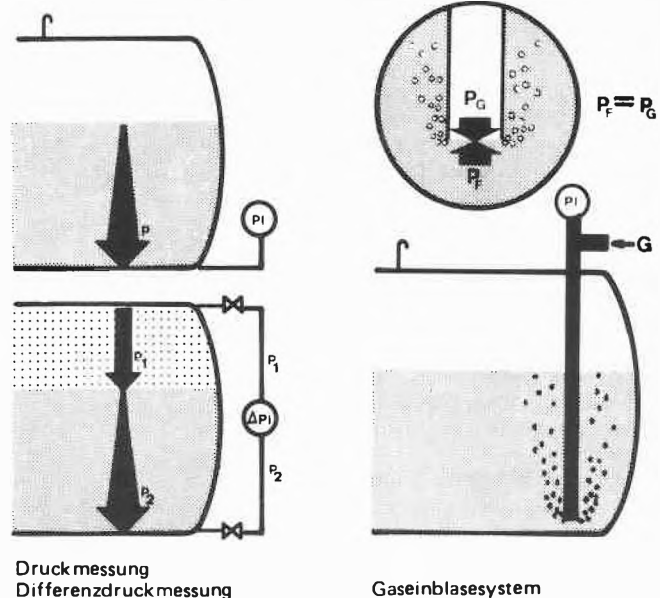
Der vom Niveau und vom spezifischen Gewicht einer Flüssigkeit abhängige hydrostatische Druck am Boden eines Behälters wird mit einem Manometer gemessen.

An geschlossenen sowie bei unter Druck stehenden Behältern wird der Differenzdruck zwischen Bodendruck und Druck oberhalb des Flüssigkeitsniveaus gemessen.

Arbeitstechnik: Die Methode ist von der Dichte abhängig. Nachteilig ist, dass der Behälter im untersten Teil mit einem Flansch versehen werden muss (Gefahr der Undichtigkeit).

Verbund: Fernanzeige oder Grenzwertsignalisierung mittels hydraulisch/elektrischem resp./pneumatischem Transmitter.

Beim Gaseinblasesystem wird ebenfalls der hydrostatische Druck bestimmt. Durch ein bis knapp auf den Behälterboden reichendes Tauchrohr wird über eine Drossel Luft oder Inertgas eingeleitet. Der Druck, der sich nach der Drossel im Tauchrohr einstellt und der mittels eines Manometers gemessen wird, entspricht dem hydrostatischen Bodendruck und ist ein Mass für den Füllstand. Diese Methode ist von der Dicke abhängig. Sie ist auch für aggressive, verschmutzende oder hochviskose Flüssigkeiten in entlüfteten Behältern (häufig in Öltanks) geeignet. Die Manometer können direkt in Volumeneinheiten geeicht werden.



Druckmessung  
Differenzdruckmessung

Gaseinblasesystem

Fig. 2: Training manual material.

Shows the text and illustrations for basic measurements and control technology concepts (Level Measurement).

However, with the shift to larger production plants and the transfer of knowhow concerning centralized control and the accompanying process computer control experiences from a foreign subsidiary, things had to change. Technically trained people were a scarce commodity, the cost of production went up and the competition in the world marketplace became fierce. One way to fight this was to further exploit the advantages offered by computer control to this way of batch life. These were:

- increased reproducibility of product
- decrease in personnel
- increase in equipment utilization
- reduction in start-up and shut-down time

With such a move, centralization of control plays a major role, remote transmission of signals is required and electronics enter the picture—all because the computer is an electrical beast. It must be installed remotely as it cannot operate in a hazardous chemical production area.

## 2. Process control by computer

The German terminology used in control is more precise than the English "Control". The former has a word for *actuation* and one for *control*. This is important because to us the major area of concern with computer application is "actuation" of the sequences involved. "Control", as such, is of comparative minor importance in batch operations and is limited to one or two DDC loops for each reactor configuration.

Control by computer has brought new concepts that had no existed before—and new requirements for training the production teams. Some of the more important of these are:

- back-up; what is to be done when the computer has a failure and/or the sequence calls for manual intervention
- remote transmission; an integral concept involved with a computer installation and requiring (at least for us) cable runs, transducers, power supplies, noise, etc.
- explosion-proofing vs intrinsically safe devices
- reduced manpower; centralization carries with it a reduction in personnel because the computer control concept means modern instrumentation, remote transmission and, hence, pulling the production personnel heretofore out at the equipment away and into a central control area

The production people (foremen, operators, chemists, helpers, etc.), using their precomputer age pneumatic and manual devices were able to do a good job. This was based upon training as mentioned and upon an accumulation of experiences.

For example, at the present time in both Germany and Switzerland there is no formal university course of

study in chemical engineering as we know it. The three engineering faculties are mechanical, civil and electrical. A university diploma in chemistry exists.

Notwithstanding, generally in these countries a mechanical engineer who joins a chemical operating company after graduation will have picked up enough chemistry, say, after five years to be a rather qualified chemical engineer in action—as we understand it. Similarly, a chemist will have picked up enough engineering principles to function effectively. Of course, their acquired nonacademic skills are very specific to their company's operation and way of life. And what's so bad about that?

The interest in and widespread acceptance of computer control also have been predicated on:

- larger plants; as physical space became more difficult to acquire (land prices, building costs, environmental pollution), operating companies put up fewer but larger plants. The attendant problems could be mitigated with the application of a higher order of process automation.
- multi-purpose plants; single purpose, monodivisional plants did not payout in our type of operations. Hence, new plants had to produce a very wide range of many products in the same equipment. It is precisely here that computer control can offer the most help.
- scarcity of trained personnel; as mentioned, these became a scarcity. The new larger and more complex plants are based much more widely (in the project, as well as in the start-up and operating phases) on horizontal TEAM efforts. The traditional small, independent and selfsufficient two- or three-man operating groups are a thing of the past.

## 3. Training measures

To meet the challenging education and training requirements that were a concomitant aspect of the computer's advent, we had to find ways and means of training the involved people accordingly. It is interesting (now that it's successfully behind us) to note that our first three process computer control systems were all installed in brand new plants on new processes. Luck? Indeed, but I attribute the successes we had to the dedicated commitment by management to invest in the comprehensive training of project and plant people.

We do not want to make computer design experts or professional software programmers out of our project team, operating people or development and production chemists. We do want them to understand everything they have to know to fully utilize a computer's capability in helping all of them to do a better job.

- for the instrument engineer this meant an awareness of interfacing problems, noisy signals, computer cabling requirements and an understanding of electronic

instrumentation, hazardous area code requirements—and a motivation to find the answers.

- for the chemist (both production and development) this meant achieving an understanding of and a capability to use the vendors' available high level batch sequencing languages. We *are* a producer of chemicals, *not* of software. We learned that the commercially available software "building blocks" that they had to use were sufficient (80%) for our recognized needs at any one time. The failing 20% would be developed for our specified needs during the course of a project and before start-up.

With such languages available generally from the suppliers, we came to the conclusion that it was easier to train a chemist in these languages than to teach a programmer chemistry. The software to be learned and written by the user is the so-called application programs. No one knows the process better than the chemist!

- for the operator this meant a basic understanding of how to command the computer (via pushbuttons, devices and knobs) to provide him with the information he needed (via CRT displays, recorders and lights) to achieve maximum utilization of the equipment, all under the protective shield of the emergency and safety concepts programmed in the software and inherent in the back-up facilities provided.

To provide the required knowledge, we decided not to reinvent the wheel. We were in a particularly busy time with new projects, studies and commissionings. Therefore, we went to the vendors for the generalized, basic training facility for both instrumentation and computer concepts.

We also take advantage of the many fine applicable courses given by the various technical schools, institutes and societies in Germany and Switzerland. In addition, on occasion we have subscribed to specialized courses given by computer system consultants.

As we built up our own internal computer experience base, we then shifted more and more to in-house courses given by our own Automation Group people. Table I is an outline of a process computer course given as a Part II follow-up to a very basic Part I. In the main, however, these are in the software area, particularly in application programming relating to an understanding of the vendors' high level sequencing packages. Our responsibility in a project endeavor is to furnish a correct and reliable computer system from the hardware aspect on the one hand and a tested and debugged software package on the other. Both of these aspects are based upon the definition of the problem(s) as worked out by our "customers" (the producing divisions) and ourselves.

Therefore, they are trained only in the application software and we provide the consulting services, if and when required, in the area of the vendors' so-called standard software; i. e., operating system, executive,

scheduler, error reporting, DDC, file handling, etc. As warranted by the customer's location (in Basel or far away), size of the system and application, we then recommend whether one of *his* group become proficient in the standard software aspects.

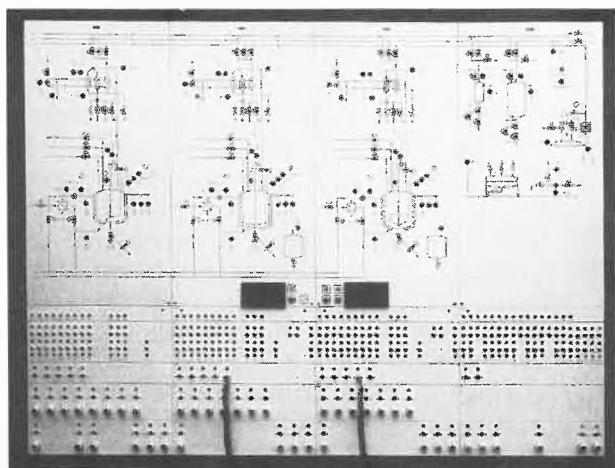
Another training aid we use a great deal is visiting other users in the chemical industry of a particular system. Surprisingly, there is quite an openness at the working level and outstanding opportunities for technical discussions and "letting down the hair." The fallout is that we learn often what *not* to do and what to expect. Our main supplier to date of process computer systems is Kent Automation Systems in England. Taking a page from IBM's and DEC's book, we have formed a Kent Users Group to include other Kent customers.

The most meaningful training method and the one that provides the most effective motivation is participation in the project. This included not only the academic people, but also operators and technicians. It is John Dewey's principle in action of "Learning by doing." As required—and again depending upon the scheduling, project complexity and capabilities—we also have used consultants to implement our own activities to do an evaluation of our decisions concerning the final choice of a system and a review of our specifications. We feel that the participants from both our own group and the divisions have learned a great deal from such an objective, third-party study of our plans and activities—depending, of course, on how well we have chosen the consultant and how completely we pump him dry.

#### 4. Training devices

On the basis of our experiences to date, we furnish a graphic simulator with each process control computer system. It really is a device to generate signals and coordinate them with a graphic display of the equipment. Fig. 3 shows one. It is possible to set in analog and digital inputs and outputs, ranging analog input signals dynamically throughout their range. In this way, the people being trained see that, indeed, the computer reacts to changing process conditions and reacts correctly ... if the software has been written correctly. This is our current level of sophistication which, we know, can be improved; e. g., a more universal simulator suitable for any process through the use of standard building blocks, or one providing synoptic-type displays. However, we have noted that the ease of use and, therefore, total system acceptance is highest when the specific equipment configuration is detailed. Of course, there is always the budget to be considered as to how far to go with increased sophistication.

We try to schedule realistically and this includes getting the computer system as early as possible so that the people involved have as long a time with and on the



*Fig. 3:* Graphic simulator.

Shows equipment flowsheet arrangement on top with LED lights corresponding to analog/digital inputs and outputs chosen by signal generating devices (lights, switches and potentiometers) shown below. Digital voltmeter displays in the center are for analog input and output values respectively.

equipment as possible. This means that we have the computer far in advance of the completed plant and the installed instrumentation. We then have to find a home for it and provide the facilities, utilities and amenities until its final move to the plant location. Sometimes this temporary home may be just an empty room somewhere, or a corner of a laboratory, or a space as shown in Fig. 4. Here we see one such current system being used for training and familiarization while the plant being completed. All of the devices associated with the computer are installed and operating, including the DDC and digital valve back-up provisions.

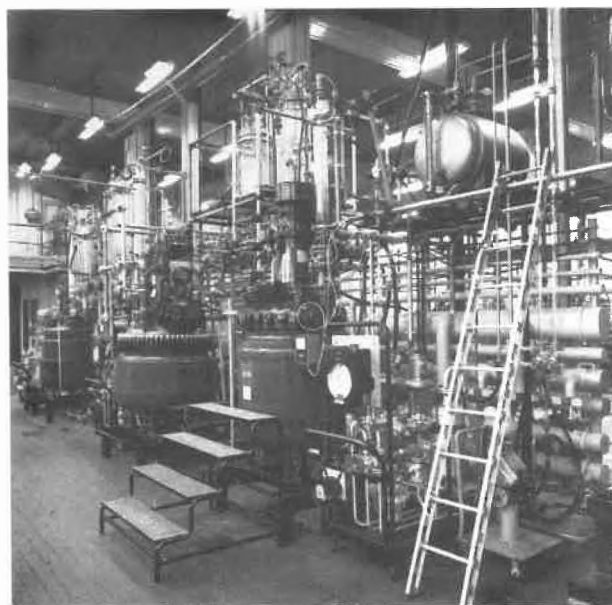


*Fig. 4:* Computer system team training.

Not shown at the extreme right is the computer array itself. A team member is shown communicating via a teletype. To the left is the simulator. To its right is the operator's console with a 12point recorder and a CRT display. In the background are the two back-up cabinets; on the left is that for digital actuation and on the right are the DDC stations.

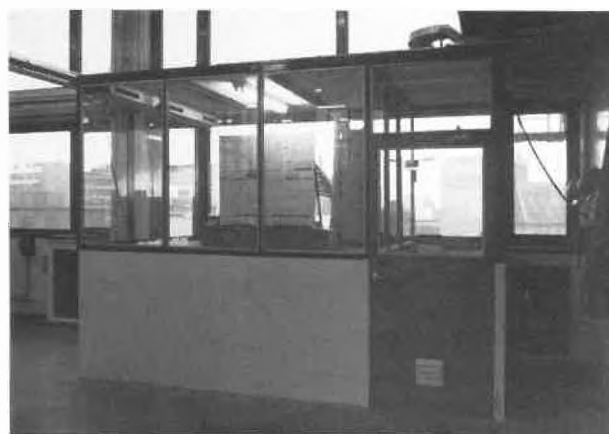
Because we ourselves have no labs or plant facilities, we have worked out an arrangement with our divisional

development customers whose pilot plants we have computerized. They allow us to have access, as convenient, to the pilot unit for training of other people and trying our new devices such as valves and instruments and new concepts. Fig. 5 shows such a plant.



*Fig. 5:* Pilot plant.

Showing three platform-mounted stirred reactors with glass piping valves, overhead condensing systems and in the middle at the top, the two feed measuring (dosing) tanks.



*Fig. 6:* Pilot plant operating room.

The simulator is shown installed on top of the operator's console and is used for debugging the programs for new recipes. The room is pressurized and has a double door air lock.

Fig. 6 is the pressurized operating room and shows the simulator installed on the operator's console. The signal cable runs are switched from the plant (when it is running) to the computer interface and from the simulator to the computer interface when programming for a new recipe has to be tested and debugged before being run. Fig. 7 shows the computer main frame and peripherals in a room 80 meters away from the plant.



Fig. 7: Computer room.

Located 60 meters away from the pilot plant. The computer entity itself is in the middle of the left-handmost cabinet of the four shown at the right. To the left and in the foreground is the teletype. Behind it and running vertically is the cable tray bringing the wiring bundles to and from the plant. At the left background is an air conditioner. In the foreground on the desk are the paper tape punch at the left and the reader at the right. Not shown is a high speed line printer.

## 5. Conclusions

Have we been successful in preparing our people for their entry into chemical processing under computer control? We believe so and for the following reasons:

- as mentioned, our first three computer installations were successful in spite of going into new plants on new processes. It was at this point that we made the commitment to educate and train the people and it was here that we learned of the critical role—at least for us—of early delivery, simulators, team building and top-to-bottom involvement.
- divisional and plant people came to our in-house courses in a very doubtful frame of mind, with all of their normal prejudices against anything new and unknown and with a resentment toward the loss of time. When the word got out that this new way of life was being adequately supported and prepared, the levels of interest and enthusiasm noticeably rose.
- the various divisions then began to request that their own courses be given, structured to their specific needs.
- the highly autonomous divisions began to cooperate more formally and officially when their mutual needs and problems surfaced during the early training courses.
- the successes we enjoyed with the commissioning of new computer controlled plant helped overcome the built-in inertia and opened the way to still further interest in this way of life and the advantages offered.
- simultaneously, the by-and-large attainment of the goals as stated in our budget approval exercises (concerning improved operations and payout) also strengthened the recognition of the need for and worthwhileness of the training program.
- worldwide, Ciba-Geigy has more than 80 process computer control systems in operation or being implemented. This is noteworthy because of the situation it represents today compared to what it was only a few years ago. Our training program played a major role in creating the necessary aura of success. For us, we have reached the ultimate in acceptance when, today, every new project at least is considered as a possible candidate for computer control.
- our foreign subsidiaries send their people to Basel to participate in the Automation Group's computer activities and, thereby, be trained for their own foreseen applications.

## References

- 1 Training in Industry, Report No. 147 by Stanford Research Institute; October 1962.
- 2 U. Kiefer and G. Strasser: Process Computers for the Training of Engineers, Siemens Review XL (1973) No. 1.
- 3 R. C. Humphrey: Train for Energy Conservation, Hydrocarbon Processing; October 1976.
- 4 Lab Technician Program at Carbide a Success, Chemical and Engineering News, October 25, 1976.
- 5 R. W. Hill: Power Plant Training Simulator, Instrumentation Technology, July 1976.
- 6 Norman A. Adams: Training—a Control Element that is Sometimes Overlooked, Instruments & Control Systems, November 1976.



7. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie gleichzeitig mit der Internationalen Fachmesse für Oberflächenbehandlung, Surface 78

5. Schweizerisches Treffen für Chemie (Vortragsveranstaltung)

12. bis 16. September 1978 in Basel

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### 6. Internationales Makromolekulares Symposium

zum Gedenken an Prof. Dr. *Heinrich Hopff*, 8. und 9. Juni 1978, Interlaken.

Dieses Symposium, organisiert vom Schweizerischen Chemiker-Verband, steht unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. *Hans Batzer* und befasst sich mit dem Thema:

#### Nachträgliche Modifizierung von Polymeren

##### Vortragsprogramm

8. Juni 1978, vormittags

##### A. Chemische Modifizierung von Polymeren

###### 1. Abbaureaktionen und ihre Verhinderung

Einführendes Referat: Die Katalyse der photooxidativen Fragmentierung von Ketonen und ihre Bedeutung für Kunststoffstabilisierung

*H. Gysling*, Ciba-Geigy, Basel

Stabilisierung von segmentierten Polyätherestern gegen oxidativen Abbau

*G. Höschele*, Du Pont, Wilmington

###### 2. Vernetzung von Polymeren

Einführendes Referat: Neuere Ergebnisse und Probleme bei der Vernetzung von Elastomeren

*H. Schnecko*, Dunlop, Hanau

Present and Potential Large-Scale Applications of Radiation Treatment

*A. Charlesby*, The Royal Military College of Science, Shrivenham (UK)

8. Juni 1978, nachmittags

###### 3. Modifikationen durch chemische Umsetzung

Einführendes Referat: Ziele und Wege bei Reaktionen mit Polymeren

*R. C. Schulz*, Universität Mainz

Möglichkeiten und Grenzen der Herstellung neuer Kautschuke aus bekannten Polymeren

*K. Dinges*, Bayer AG, Leverkusen

##### B. Physikalische Modifizierung von Polymeren

###### 1. Weichmachung und Verstärkung

Einführendes Referat: The Modification of Polymer Properties by Morphological Changes, Fibre Reinforcement and Foaming

*J. B. Shortall*, University of Liverpool

Probleme und neuere Entwicklungen bei faserverstärkten Thermoplasten

*E. Seiler*, BASF AG, Ludwigshafen

9. Juni 1978, vormittags

The Significance of Isomerism and Complexity of Composition on the Performance of Triaryl Phosphate Plasticisers in PVC

*A. J. Duke*, Ciba-Geigy, Manchester

###### 2. Polymerblends

Einführendes Referat: Aufbau und Eigenschaften von Polymermischungen

*H. Cherdron*, Hoechst AG, Frankfurt

Influence des copolymères séquencés et greffés dans les alliages de polymères

*G. Riess*, Ecole Supérieure de Chimie, Mulhouse

Dispersion Modes of Blends of Isotactic Polypropylene and Ethylene-Propylene Rubbers

*S. Danesi*, Montedison, Centro Ricerche di Ferrara

9. Juni 1978, nachmittags

###### 3. Beeinflussung der Eigenschaften durch übermolekulare Strukturen

Einführendes Referat: Crystallinity of Polymers and the Means to Influence the Crystallization Process

*D. W. van Krevelen*, Arnhem

Einfluss von Nukleierungsmitteln auf die Eigenschaften von Trioxan-Copolymeren

*G. Morlock*, Degussa, Wolfgang

Structure and Properties of Thermoplastic Elastomers Based on Styrene-Diene Block Copolymers

*F. L. Binsbergen*, Shell, Amsterdam

Segmentierte Copolyester

*G. Wegner*, Universität Freiburg i. Br.

Physikalische Alterung in amorphen und teilkristallinen Polymeren

*L. C. E. Struik*, TNO, Delft

Schlussbemerkungen: *H. Batzer*

Jedem Referat folgt eine Diskussion

Auskünfte:

*Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Höschgasse 53, CH-8008 Zürich*

### Neue Mitglieder

*Ulrich Oesch*, dipl. Chem. HTL, Mozartstrasse 8, D-6832 Hockenheim

Firma *Paul Bucher*, Analytik und Medizintechnik, Laupenring 150, 4054 Basel

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

## Chronik

### Geburtstag

Professor *Wolfgang F. Berg*

Zum 70. Geburtstag von Prof. *Wolfgang F. Berg* und zu seinem Rücktritt als Leiter des Photographischen Institutes der ETH Zürich

Lieber Herr Professor Berg, Im Herbst 1961 übernahmen Sie als Nachfolger von J. Eggert die Leitung des Photographischen Institutes an der ETH. Das war wohl eine sehr gefreute, aber keine leichte Aufgabe. Unter Ihrem Vorgänger war das Institut zu einer einzigartigen Lehrstätte mit einem international sehr hohen Ansehen herangewachsen. Für



Sie galt es, in einer Zeit der wissenschaftlich-technischen Euphorie, das hohe Niveau zu halten und gleichzeitig Lehre und Forschung der immer grösser werdenden Bedeutung photographischer Verfahren anzupassen.

Blickt man ein wenig zurück auf Ihren Lebensweg, so kommt man nicht um die Feststellung herum, dass Sie zur Übernahme dieses Amtes direkt berufen waren.

Von «Haus aus» Physiker, Ihr Vater übte diesen Beruf bereits aus, wuchsen Sie in einer naturwissenschaftlich technisch orientierten Atmosphäre auf und interessierten sich schon früh für die wissenschaftlichen Fortschritte dieser Zeit. Nach dem Studienabschluss bei P. Pringsheim (1932) und einer kurzen Assistenzzeit am Physikalischen Institut der Universität Berlin waren Sie gezwungen, Deutschland zu verlassen. Unter W.L. Bragg in Manchester untersuchten Sie dann mit röntgenologischen Methoden Kristallfehler. Hier fiel wohl die Entscheidung für Ihr späteres Wirken auf photographischem Gebiete, denn in dieser Zeit wurden in England durch Gurney und Mott neue Vorstellungen über den photographischen Elementarprozess entwickelt, in welchen den Kristallfehlern eine zentrale Bedeutung zukommt. So entstanden denn auch, nach dem Wechsel in das Forschungslaboratorium der Kodak Ltd. in Harrow (1936), eine ganze Anzahl grundlegender Arbeiten zur Entstehung des latenten Bildes.

Ihre ausgesprochene Neigung und Ihre Befähigung, wissenschaftliche Erkenntnisse zusammenzufassen und weiterzugeben, wurden an der «London School of Medical Photography» und als Mitarbeiter des Verlages «Focal Press» aber auch an vielen wissenschaftlichen Konferenzen weiter verstärkt. So konnten Sie nach Ihrem Umzug nach Zürich auf einer reichen Lehr- und Forschungserfahrung aufbauen und Ihr Wissen und Können an eine jüngere Generation weitergeben. Die Zürcher-Jahre, die Sie immer wieder als die schönsten Ihres Lebens bezeichneten, sind aber auch geprägt vom Aufbau weltweiter Verbindungen zwischen den Stätten photographischer Forschung. Es ist mühsig zu urteilen, wo Bedeutendes geleistet wurde, im Institut oder ausserhalb. Beides gehört zusammen und bildet ein Ganzes. Im Institut entstanden eine grosse Zahl Doktorarbeiten mit wertvollen wissenschaftlichen Ergebnissen. Der grossen Bedeutung entsprechend, welche den Silberhalogeniden heute in der Photographie immer noch zukommt, ist die konventionelle Photographie Hauptgegenstand geblieben, doch wurden auch auf dem unkonventionellen Gebiet, insbesondere der Elektrophotographie, grundlegende Erkenntnisse gewonnen.

Ausserhalb des Institutes sind wohl die Leitung des Internationalen Komitees für wissenschaftliche Photographie (ICSP) und die Mitarbeit bei der Herausgabe einer grossen Zahl heute unentbehrlicher Bücher und Monographien durch «Focal Press» die gewichtigsten Tätigkeiten.

Es liegt auf der Hand, dass ein so weit gefächertes intensives Schaffen Ehrungen einbrachte. Sie sollen hier nicht aufgezählt werden. Stellvertretend für alle sei einzig eine der letzten, die Ernennung zum Mitglied der Akademie der Wissenschaft der DDR, genannt.

Es wäre nicht richtig, würde man in dieser kurzen Würdigung Ihre humanitären Interessen unerwähnt lassen. Ihre vielseitigen Beziehungen setzten Sie ein zum Knüpfen neuer Bande in Ländern der dritten Welt (z.B. Photogr. Institut Bangkok), und besonders interessiert waren Sie und sind es immer noch an der Verbesserung menschlichen Zusammenlebens.

So hofft denn Ihr grosser Bekanntenkreis, dass es Ihnen nach Ihrem Rücktritt von der Institutsleitung vergönnt sei, bei guter Gesundheit, an wissenschaftlichen und menschlichen Problemen weiter zu arbeiten und Ihre reiche Erfahrung nutzbringend anzuwenden.

H. Zwicky

## Ehrungen – Ernennungen

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.* Die Herren Dr. M.W. Balzli, A.I. Liapis und Professor Dr. D.W.T. Rippin,

Technisch-Chemisches Laboratorium, erhielten den von der Firma Chemviron für 1977 ausgeschriebenen Preis für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiet der physikochemischen Behandlung von Wasser zur Förderung des Umweltschutzes im Sektor Wasserreinigung. Der Beitrag der drei Wissenschaftler trägt den Titel «Applications of Mathematical Modelling to the Simulation of Multi-Component-Adsorption in Activated Carbon Columns».

*Schweizerischer Wissenschaftsrat.* Der Bundesrat hat zu neuen Mitgliedern des Wissenschaftsrates gewählt: Professor Dr. Eugen Egger, Generalsekretär der Konferenz der kantonalen Erziehungsdirektoren, Genf; Dr. Hugo Thiemann, wissenschaftlicher Berater der Nestlé, Vevey und Professor Dr. Heinrich Ursprung, Präsident der ETH Zürich. Sie ersetzen die zurückgetretenen Mitglieder Frau Dr. Hedi Fritz-Niggli, Minister Gérard Bauer und Minister Dr. Jakob Burckhardt.

## Firmeninterne Auszeichnung von Forschern in der Industrie:

Grössere Firmen der chemischen Industrie haben vor noch nicht langer Zeit die Möglichkeit der Ernennung von besonders qualifizierten Mitarbeitern in Forschung und Entwicklung zu «Wissenschaftlichen Spezialisten» und eventuell weiter zu «Wissenschaftlichen Experten» eingeführt. Diese Beförderungen erfolgen ausserhalb der administrativen Hierarchie und bezwecken die Anerkennung besonderer Leistungen im wissenschaftlichen Stab. Die Chronik der CHIMIA, die bisher nur Berufungen und Beförderungen im akademischen Bereich gebracht hat, bringt hier erstmals Ernennungen zu «Wissenschaftlichen Experten» in der Schweizer Chemischen Industrie.

*Ciba-Geigy AG, Basel.* Auf den 1. Januar 1978 wurden zu Wissenschaftlichen Experten ernannt: Dr. Wolfgang Bartknecht, Zentraler Sicherheitsdienst/Arbeitstoxikologie Explosionstechnik; Dr. Johann W. Faigle, Forschung Biomedizinische Entwicklung; Dr. Frieder Langenbacher, Produktion Pharmazeutische Entwicklung; Dr. Erwin Marti, Physik Physikalische Chemie und Photochemie; Dr. Tibor Somlo, Chemie-Ingenieur-Technik Verfahrensforschung.

*F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.* Die folgenden Mitarbeiter wurden vom Verwaltungsrat auf den 1. Januar 1978 zu Wissenschaftlichen Experten ernannt: Professor Dr. Vincenzo Miggiano und Dr. Marcel Müller.

## Rücktrittsalter der ETH-Professoren

Der Bundesrat hat in Abänderung des Reglementes der Eidgenössischen Technischen Hochschulen das Alter für den obligatorischen Rücktritt der ETH-Professoren von 70 auf 67 herabgesetzt. Damit sollen den Nachwuchskräften bessere Chancen geboten werden.

## Veranstaltungen

### Inland

### Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie

Die Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie veranstaltet aus Anlass ihres 25jährigen Bestehens am 31. März/1. April 1978 in Rigi-Kaltbad eine Tagung zum Thema «Heutiger Stand und nahe Zukunftsentwicklung der Kombinations-Verfahren Chromatographie-Spektrometrie». Hauptreferent ist Prof. E. C. Horning vom Texas Medical Center, Houston. An der von Prof. Brandenberger, Zürich, geleiteten Forumdiskussion nehmen ausserdem Prof. Frei, Amsterdam, Dr. Richter, Basel, Prof. Simon, Zürich, und Dr. Wilhelm, Genf, teil. Interessenten sind gebeten, sich mit Dr. R. Kübler, c/o Ciba-Geigy AG, FO 3.4, Postfach, 4002 Basel, in Verbindung zu setzen.

**Protein- und Energiebedarf des Menschen**

1. und 2. Mai 1978

Bern

Ein Symposium zum obgenannten Thema führt die Schweizerische Gesellschaft für Ernährungsforschung (SGE) im Rahmen ihrer Jahresversammlung und Jubiläumsfeier zum 25jährigen Bestehen der Gesellschaft im Kursaal Bern durch. Den Festvortrag hält Herr Prof. Dr. *Hugo Aebi*, Bern: «Von der Ernährungswissenschaft zur gesunden Ernährung».

Korrespondenzadresse:

*Dr. F. Kieffer, Sekretär der SGE, Wander AG (ZNE), Postfach 2747, CH-3001 Bern*

**Weiterbildungskurs «Biotechnologie»**

10. bis 14. April 1978

Zürich

Unter der Leitung von Prof. Dr. *A. Fiechter* vom Institut für Mikrobiologie der ETH Zürich findet eine Wiederholung dieses DECHEMA-Weiterbildungskurses statt.

Näheres und Anmeldung:

*DECHEMA, Postfach 97 01 46, D-6000 Frankfurt 97*

**Ausland****5. Düsseldorfer Hygienetage**

6. und 7. April 1978

Düsseldorf

Die Hauptthemen der wissenschaftlichen Veranstaltung befassen sich mit:

1. Infektiöse Erkrankungen im Wandel
2. Krankenhausinfektionen – Entstehung und Bekämpfung
3. Kontaminationsrisiken in Lebensmitteln tierischen Ursprungs
4. Infektionsgefährdung in tropischen Ländern
5. Aspekte der Psychohygiene

Auf den 5. Düsseldorfer Hygienetagen soll erstmals der «Düsseldorfer Hygienepreis» verliehen werden, den das Unternehmen Henkel 1976 zu seinem 100jährigen Bestehen gestiftet hat. Der Düsseldorfer Hygienepreis ist mit 20000,- DM dotiert und wird für hervorragende wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet der Hygiene vergeben.

Tagungsort: Düsseldorf, Haus der Wissenschaften

Veranstalter:

*Henkel KGaA, Postfach 1100, D-4000 Düsseldorf 1*

**Analytica 78**

18. bis 22. April 1978

München

Zusammen mit der internationalen Fachausstellung Analytica 78 findet vom 18. bis 21. April 1978 die *Europäische Tagung für Biochemische und Instrumentelle Analyse «Biochemische Analytik 78»* im Münchener Messegelände statt. Als sinnvolle Ergänzung zu Fachausstellung und Tagung werden Praktika durchgeführt. Interessierte Wissenschaftler und Anwender erhalten somit die Möglichkeit, neue Geräte und Verfahren kennenzulernen und mit ihnen praxisnah zu arbeiten.

Das Tagungsprogramm kann angefordert werden bei der:

*Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, Analytica 78, Postfach 12 10 09, D-8000 München 12*

**Buchbesprechungen****Topics in Current Chemistry**

*N. D. Epiotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. L. Yates and F. Bernardi.* Vol. 70: Structural Theory of Organic Chemistry. VIII + 250 pages. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977. Cloth DM 90,-.

The whole volume consists of one chapter by five authors, and is rather similar to a monograph. The treatment of non-bonded

interactions in literature is rather confusing, ascribing the fine details of slight preference for one stereochemical conformation compared with another, either to the attraction (explaining why the temperature of sublimation of tungsten (VI) chloride is so much higher than of the fluoride) or repulsion (ultimately preventing the implosion of condensed matter) for several reasons. The authors defend the plausible thesis that M. O. theory can explain most of the facts. Obviously, M. O. classifications are adequate for optical excitations and photo-electron ionizations, but it is interesting to note that the authors believe that M. O. arguments are more frequently used for discussing reaction paths than for (thermal) groundstate properties. In this context, M. O. are not constrained to the simplest possible L. C. A. O. but include such constructions as bonding electron pairs.

*C. K. Jørgensen*

**Chemie organischer Naturstoffe**

Von *H. R. Christen* und *K. Freytag*. VIII + 128 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1974. Broschiert DM 9,80.

Diese Einführung in einige biologisch wichtige Stoffklassen richtet sich an Mittelschüler, die bereits über eine Grundausbildung in organischer Chemie verfügen, aber auch an Biologiestudenten der ersten Semester. In leicht verständlicher Sprache behandeln die Autoren die Lipide, Isoprenoide, Kohlenhydrate, Aminosäuren und Proteine. Dabei stehen die strukturellen Aspekte im Vordergrund. Zwischenhinein wird auch auf die biologische oder technische Bedeutung gewisser Verbindungen hingewiesen. Zur Vertiefung und Ergänzung des Stoffes führen die Autoren in einem experimentellen, zweiten Teil 40 einfache Laboratoriumsversuche an. Schade ist, dass die Auswahl des Stoffes etwas willkürlich ist, so dass möglicherweise die angesprochene Leserschaft, welche entsprechend ihrer Ausbildungsstufe einen ausgewogenen Überblick erwartet, nicht befriedigt wird. Die Gewichtung der einzelnen Themen scheint sich mehr nach der Durchführbarkeit der Experimente als nach der biologischen Bedeutung der Verbindungen zu richten. Gewisse wichtige Stoffklassen, z. B. die Tetrapyrrole, fehlen ganz; andere, etwa die Nukleinsäuren, werden nur am Rande erwähnt, was angesichts der Bedeutung gerade dieser Stoffklasse schwer verständlich erscheint. Trotz dieses Mangels kann das preiswerte Büchlein für den Lehrer und für den entsprechend angeleiteten Schüler Anregungen zur Gestaltung eines lebendigen Unterrichtes bieten.

*A. Boschetti*

**Chemische Analyse. Basiswissen**

Von *H. A. Bartels*. VIII + 91 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Broschiert DM 19,80 (Heidelberger Taschenbuch).

Moderne analytische Messgeräte – oft mit computerisierter Steuerung und Auswertung versehen – gestatten heute auch dem Nichtfachmann, chemische Analysenresultate zu produzieren. Der Mangel an Basiswissen und damit fehlende Kritikfähigkeit führt dann des öftern dazu, auf einem bestimmten Messgerät wahllos jede nur auffindbare Probe zu messen, so der Maschine den Status eines Hausaltars wenn nicht sogar eines Laborgottes einräumend. Das Buch von Bartels ist geeignet, solchen Auswüchsen entgegenzuwirken. Es kann als Leitfaden für eine Systemanalyse dienen, d. h., wie man eine Problemstellung herauskristallisiert, welche Methoden und Apparate als verhältnismässig bezeichnet werden müssen (Präzision, Reproduzierbarkeit, Zeitaufwand, Preis etc.), wie die Probe beschaffen sein muss (Probeentnahme, Probenaufarbeitung, Vergleichsstandard etc.), wie die Analysenresultate zu interpretieren und zu präsentieren sind. Bartels demonstriert dies sehr einleuchtend am Beispiel «nicht abbindender Beton». Er vermittelt bewusst kein Detailwissen, sondern versucht, «den Blick für die grossen Zusammenhänge, das Einfühlungsvermögen in die Problematik der analytischen Chemie» zu wecken und zu fördern. Dies ist ihm in hohem Masse gelungen. Ein Taschenbuch, das jedem, der analytische Daten verwendet oder selbst produziert, empfohlen werden muss.

*U. P. Schlunegger*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Gamma-Counter MR 252

Der automatische Gamma-Probenwechsler MR 252 von Kontron ist mikroprozessgesteuert und benutzt die fortschrittliche Kassettenteknik.



Ein NaJ-Bohrloch-Detektor garantiert die höchstmögliche Zählausbeute und eine optimale Reproduzierbarkeit.

Das Gerät rechnet die Impulse pro Minute (cpm) und die Prozentbindung, bezogen auf beliebig vorgegebene Standardproben. Durch den eingebauten cpm-Rechner können gleichzeitig «preset-time» und «preset-count» eingestellt werden, das bedeutet eine wesentliche Zeitersparnis beim automatischen Probendurchgang.

Die dynamische Hintergrundunterdrückung erlaubt die Datenausgabe von echten Netto-cpm-Werten. Es können 8 Isotope eingestellt werden. Im Probenwechsler ist ein Papierstreifendrucker eingebaut.

Die Probenwechselzeit dauert ca. 7 Sekunden, während der Wechselzeit werden die Meßdaten ausgedrückt.

Die Größe der Proberöhrchen ist nicht limitiert. Der Röhrendurchmesser kann bis 16 mm betragen.

Die Probenkapazität dieses modernen Wechslers kann vom Benutzer festgelegt werden und ist ohne Eingriff in das Gerät bis auf 252 Proben pro Beschickung zu erweitern. Weitere Kassetten sind darüber hinaus in beliebiger Zahl nachführbar.

Der Anschluss von Computern und modernen Tischrechnern im on-line Betrieb ist möglich. Auf diese Weise ist die lückenlose Anwendungsbreite von der quantitativen Gamma-Messung über beliebige Replikhäufigkeiten bis zur Berechnung von Regressionsfunktionen und dem Ausdruck der Eichkurven gewährleistet.

Kontron AG, Abt. Analytik, Bernerstrasse-Süd 169, 8048 Zürich

Leserdienst 20

### Perkin-Elmer Polarimeter 243

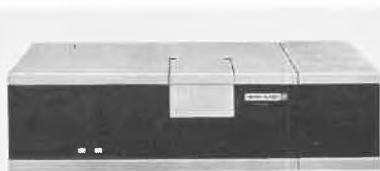
Seit langem schon werden polarimetrische Methoden zur Charakterisierung, quantitativen Bestimmung und kinetischen Untersuchung optisch aktiver Substanzen eingesetzt. In neuerer Zeit finden Polarimeter auch Verwendung als Detektoren der Flüssig-Chromatographie und zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von Flüssigkeiten und Kristallen.

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 angezeigt.

Messprinzip und optische Anordnung wurden für das Polarimeter 243 von den bewährten und seit Jahren als sehr zuverlässig bekannten Polarimetern 141 und 241 übernommen. Somit erreicht auch das Polarimeter 243 die hohe Messgenauigkeit von  $\pm 0,002^\circ$  für Drehwerte  $\leq 1^\circ$  bzw.  $\pm 0,2\%$  für Drehwerte  $> 1^\circ$ . Der Drehbereich beträgt  $\pm 80^\circ$ .

Durch automatische Verstärkungseinstellung und Drucktasten-Nullstellung ist die Bedienung denkbar einfach. Die Natrium-Spektrallampe zündet automatisch beim Einschalten des Polarimeters. Zur Erhöhung ihrer Lebensdauer wird die Lampenpolung bei jedem Einschaltvorgang gewechselt. Auf Wunsch kann das Gerät anstelle der Natrium-Lampe auch mit einer Quecksilber-Lampe und einem Interferenzfilter für eine der sichtbaren Hg-Linien ausgerüstet werden.

An einer fünfstelligen, elektronischen Digitalanzeige mit 14 mm hohen, hellen Leuchtziffern kann der vorzeichenrichtig dargestellte Messwert objektiv und auch bei langen Mess-Serien ermüdungsfrei abgelesen werden.



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.

In das Polarimeter 243 passen selbstverständlich die bewährten thermostatisierbaren Polarimeterküvetten aus Glas oder Quarzglas mit spannungsfrei aufgeschmolzenen Fenstern, die minimale Eigendrehung garantieren. Für Routineaufgaben, bei denen etwas grössere Probenmengen zur Verfügung stehen, gibt es auch eine ebenfalls thermostatisierbare Trichter-Durchflussküvette aus korrosionsbeständigem Stahl, die die Messung besonders einfach und schnell gestaltet.

Leserdienst 21

### Rasche Fettbestimmung in Milch und Milchprodukten

Seit 1962 das Milko-Tester-Prinzip für Fettbestimmung in Milch eingeführt wurde, hat es sich in verschiedenen Geräten bewährt und ist weiterentwickelt worden.



Der jüngste Spross der Milko-Tester-Familie ist das manuelle Milko-Tester-Minor-Gerät, welches nach dem selben Prinzip arbeitet. Das robuste und zuverlässige Gerät eignet sich vor allem für Laboratorien, wo beschränkte Probenzahlen anfallen oder für den Einsatz direkt in Betrieb für Standardisierung usw.

Das bewährte Milko-Tester-Messprinzip (Verdünnung, Mischung, Homogenisierung und photometrisches Messen) gibt Gewähr für sehr zuverlässige Resultate, welche innerhalb weniger Sekunden an einem Digital-Instrument ablesbar sind.

Bei einem Preis, welcher noch ein Bruchteil der Kosten für ein Milko-Tester beträgt und mit seiner einfachen, fehlerfreien Bedienungsweise sowie der vielseitigen An-

wendungsmöglichkeit ist der Milko-Tester-Minor eine attraktive Alternative zu den herkömmlichen chemischen Untersuchungsmethoden. **Leserdienst 29**

**GA Metrice<sup>l</sup>: Ein Membranfilter von hoher thermischer und chemischer Beständigkeit**

GA Metrice<sup>l</sup> Membranfilter eignen sich besonders gut für die pharmazeutische und biologische Filtration. Sie sind von hoher thermischer und chemischer Beständigkeit. Die GA Metrice<sup>l</sup> Membranfilter bestehen aus reinem Zellulosetriacetat und werden in Porenweiten von 0,2 bis 5 µm hergestellt. Gegenüber Zellulosenitrat bzw. Zellulosemischestern weist dieses Material eine Reihe wesentlicher Vorteile auf. Es ist ausserordentlich temperaturbeständig und



seine Filter lassen sich selbst bei 135°C noch einwandfrei autoklavieren, ohne Blasenbildung, Verkleben oder Brechen. Neben guter Beständigkeit gegenüber zahlreichen halogenierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen sind diese Filter auch mit Alkoholen und Polyolen kompatibel. Zur Sicherstellung einer einwandfreien Benetzbarkeit ist im Filtermaterial ein nicht zelltoxisches, stärkeähnliches Netzmittel enthalten. Weil von geringer chemischer Reaktivität, müssen mit GA Metrice<sup>l</sup> auch keine absorptiven Bindungen von gelösten Stoffen, Proteinen usw. befürchtet werden. GA Metrice<sup>l</sup> Membranfilter aus Zellulosetriacetat sind ohne die üblichen Nachteile der Filter aus Zellulosenitrat oder aus gemischten Estern. Sie eignen sich vorzüglich für die Sterilfiltration pharmazeutischer Produkte, die Getränke- und Serum- sowie für die Nährmedien-Filtration, die Biologie, Mikrobiologie, Cytologie und Analytik.

**Leserdienst 30**

**Schlauchtüllen als Wassermengenregler**

Eine neue Wasser-Reguliertülle von E. Keller & Co. AG, Basel, erlaubt ein einfaches

Regeln der aus einem Wasserhahn austretenden Wassermenge und eignet sich damit zum Regeln der Wassermenge bei Thermostaten, Destillationskühlern, zur Niveau-



regelung von Wasserbädern u.ä. Die Einstellung geschieht auf einfache Weise von aussen mit dem Schraubenzieher. Dabei kann jedoch der Durchfluss nie ganz abgestellt werden, sondern dies kann aus Sicherheitsgründen nur am Wasserhahn selbst geschehen. Damit ist auch die Gefahr des Selbststellens des Kühlwassers ausgeschaltet, da stets bei voller Hahnöffnung gearbeitet werden kann. Auch der Wasserdruck bleibt ebenso wie die Durchlaufmenge konstant. Trotz erheblicher Einsparungen an Wasser kann also mit hoher Sicherheit und unter stets konstanten Bedingungen gearbeitet werden.

Die Reguliertüllen werden einfach am Wasserhahn angeschraubt, erfordern keine Wartung, können nicht rosten und müssen auch nicht, wie Metalltüllen, gefettet werden. Ein Abspringen von Wasserschläuchen wegen Überdruck ist bei ihnen ebenfalls ausgeschlossen.

**Leserdienst 31**

**Neuer Labor-Gasabzugsschrank**

Labor-Gasabzugsschränke finden überall dort ihren Einsatzbereich, wo ein Arbeiten mit giftigen, ätzenden, brennbaren und rauchenden Gasen oder Dämpfen vorkommt.

Die Firma Prettl in der BRD ist Hersteller eines Labor-Gasabzugsschranks, welcher als erste mobile Abzugskapelle das Prüfsiegel der deutschen Berufsgenossenschaft für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege in Hamburg erhielt. Er entspricht den Richtlinien der WHO-GMP für Ihr Kontrolllabor.

Da in vielen Laboratorien die notwendigen Abzugsvorrichtungen bei der Neueinrichtung bereits fest installiert werden, ist die

Anschaffung eines solchen Abzugsschranks in vielen Fällen, besonders als Zusatz- oder Ersatzgerät, z.B. bei der Erhöhung der Mitarbeiterzahl, interessant.

Die Mobilität dieses Gerätes ermöglicht zudem eine kurzfristige oder übergangsweise Einrichtung von Laboratorien.

Der Gasabzugsschrank ist zweischichtig mit Epoxydharz pulverbeschichtet und ist am Boden und an der Decke jeweils mit einer Öffnung versehen, durch die mit einem Axial-Ventilator in explosionsgeschützter Ausführung, schwere und leichte Gase abgesaugt werden. Die beliebig verstellbaren Frontscheiben und die verstellbaren Seitenscheiben aus splitterfreiem Acrylglas ermöglichen eine gefahrlose Zugabe der verschiedenen Substanzen.

Die eingebaute Explosionsfolie zerreißt sofort beim geringsten Überdruck und ermöglicht den Druckausgleich.

Ein Allgasanschluss mit Absperrhahn, automatischer Zündsicherung und Schlauchtülle sowie ein Wasseranschluss mit Absperrhahn, Feindosierwasserventil und Schlauchtülle sind in das Gerät eingebaut. Die Anschlüsse bestehen aus einem korrosionsgeschützten Material und sind zusätzlich mit einem säure- und laugenfesten Oberflächenschutz versehen.

Die Bodenwanne mit dem im hintern Teil angebrachten Abflusstutzen ist säurefest, vollmaßliert und leicht herausnehmbar. Die Bedienungsschalter für das Gebläse und für die Beleuchtung sowie zwei Steckdosen mit eingebauter Feinsicherung sind an der Vorderfront des Gerätes oberhalb des Arbeitsraumes montiert.



Ein weiteres Modell dieses Abzuges ohne Ventilator- und Lampengehäuse, Schalter und Steckdosen, Abzugrohr-Anschluss nur oben, lässt sich an bauseitig vorhandene Abluftanlagen anschliessen.

**Leserdienst 32**

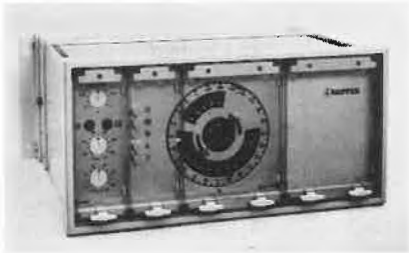
## Verfahrenstechnik

### Heizkostensparnis mit Optimierungsregler

Neu ist das Optimierungsgerät EXR 30 zur Heizkostensparnis ohne Komforteinbuss. Der Entwicklung dieses Gerätes wurden die Erfahrungswerte jahrelanger Messungen zugrunde gelegt. Als Zusatzgerät ist es besonders für Gebäude vorgesehen, die nur periodisch belegt sind: Büros, Verwaltungsgebäude, Versammlungsräume, Sporthallen, Fabrikationsgebäude, Kaufhäuser, Schulen, Gewerbehallen usw.

Das Optimierungsgerät übernimmt während der Periode, in der das Gebäude nicht belegt ist, die Aufgabe der Regelung und errechnet den spätestmöglichen Zeitpunkt für den Beginn der Aufheizung. Der Zeitpunkt des Einschaltens hängt von Faktoren ab wie: Dimensionierung der Anlage, Aussentemperatur, Raumtemperatur (Restwärme), Bauweise, Fensteranteile usw.

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren wird während der Nichtbelegung Energie gespart und bei Beginn der Belegung die gewünschte Raumtemperatur erreicht. Einstellbar für  $10 \div 35^\circ\text{C}$ . Am Ende der Belegungsperiode übernimmt das Optimierungsgerät wieder seine Aufgabe. Um die Gebäudeeinrichtung vor Frost oder Unterkühlung zu schützen, wird die Raumtemperatur auf einen minimalen einstellbaren Wert von  $0 \div 20^\circ\text{C}$  konstant gehalten.



Das Optimierungsgerät kann in Verbindung mit Heizungs- und Klimareglern jeden Fabrikanten verwendet werden.

#### Technische Daten:

Zulässige Kontaktbelastung:  
2 A, 250 V,  $\cos \varphi$  0,8 pot. frei  
Zulässige Umgebungstemperatur:  
 $0 \div 50^\circ\text{C}$   
Aussentemperatur-Einfluss:  
 $-20^\circ\text{C} \div +20^\circ\text{C}$   
Aufheizzeit:  $2 \div \text{max. } 8$  h

Leserdienst 33

### Neuentwicklungen von +GF+

Im Rahmen ihrer systematischen Innovationspolitik – das Leistungsangebot zum Nutzen der Abnehmer zu steigern – hat die Georg Fischer Aktiengesellschaft auf dem Gebiet der Kunststoff-Armaturen und -Fittings in jüngster Zeit einige Neu- und Weiterentwicklungen auf den Markt gebracht.

#### +GF+ Kunststoff-Absperrklappe

Mit der selbstentwickelten Kunststoff-Ab-

spercklappe eröffnet +GF+ eine für sie völlig neue Produktlinie, welche das bestehende Armaturenprogramm ergänzen und abrunden soll. Diese Absperrklappe zeichnet sich aus durch absolute Dichtheit. Der maximale Betriebsdruck beträgt 6 bar. Die auswechselbare Klappendichtung ist in EPDM und FPM lieferbar. Alle mit dem Betriebsmedium in Berührung kommenden Teile sind aus PVC und dadurch absolut korrosionssicher. Die einfache, kompakte Konstruktion garantiert eine hohe, wartungsfreie Lebensdauer. Durch das niedrige Drehmoment ist die +GF+ Absperrklappe äusserst bedienungsfreundlich. Lieferbar ist sie in den Nennweiten 65 mm bis 200 mm, und sämtliche Dimensionen können mit einem elektrischen oder pneumatischen Stellantrieb ausgerüstet werden.

#### +GF+ Kunststoff-Kugelhahn Typ 345

Dieser vorerst in PVC erhältliche neue Typ aus dem bewährten +GF+ Kugelhahn-Angebot zeichnet sich vor allem als Auslauf-Armatur aus. Sein wirtschaftliches Konzept eröffnet ihm aber neben der Anwendung bei aggressiven Medien weitere sehr breit gestreute Einsatzgebiete. Neben den bekannten Vorteilen der +GF+ Kunststoff-Kugelhahnen wie Korrosionsbeständigkeit, lange Lebensdauer, wartungsfreier Betrieb, hohe Dichtheit usw. fällt seine Kompaktheit (kurze Baulänge) ins Auge. Zudem besteht die Möglichkeit, je nach Einbausituation, Verschleisssteile auszuwechseln, wobei auch bei diesem Typ die Schliessorgane durch einen Einlegring mit Bajonett-Verschluss gesichert sind. Im weiteren kann im Gegensatz zu einem umspritzten Kugelhahn die Kugeldichtung nachgestellt werden.

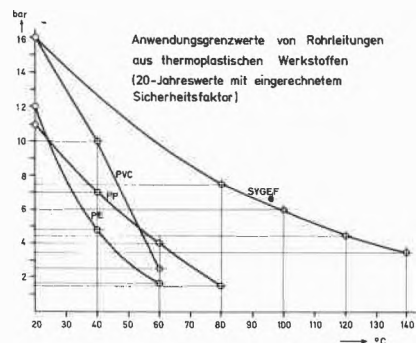
#### Das neue +GF+ Membranventil Typ 028

Unser Entwicklungsteam konzipierte mit dem +GF+ Membranventil Typ 028 eine Armatur für den wirtschaftlichen Anlagenbau. Sie dachten dabei vor allem an die Wasseraufbereitung, bei der Sicherheit und Wirtschaftlichkeit gleichgewichtige Forderungen sind. Mit dem Typ 028 ist ihnen dies in optimaler Weise gelungen. Dieses Membranventil wird pneumatisch gesteuert und ist speziell für die Funktion «drucklos geöffnet» ausgelegt, lieferbar in den Nennweiten 15 mm bis 50 mm. Der Strömungskörper aus PVC, PP oder PVDF ist mit einem Antriebsgehäuse kombiniert, dessen robuste Bauweise für lange Lebensdauer und hohe Betriebssicherheit garantiert. Der Typ 028 ist kompakt gebaut, und für anspruchsvolle Einsätze ausgerüstet, mit Handrad, Hubbegrenzung, Sichtanzeige und auf Wunsch mit elektrischem Rückmelder. Man darf feststellen, dass dieser neueste Typ in der +GF+ Membranventil-Reihe für die vielseitigsten Einsätze geeignet ist.

#### Heizelement-Muffenschweissung bei +GF+ Fittings aus PE, PP und PVDF

Die Sicherheit einer Rohrleitung steht und fällt mit der Qualität ihrer Verbindungen. Das trifft in besonderem Mass für den industriellen Kunststoff-Rohrleitungsbau zu, denn in diesem Anwendungsbereich sind meist hochaggressive Medien zu befördern. Es sind damit Leitungen, die im Hinblick auf das Medium ausgeprägt risikobelastet sind. Umso wichtiger ist es, für solche Anlagen ein sicheres Verbindungssystem verfügbar zu haben.

Die Heizelement-Muffenschweissung ist im Prinzip seit nahezu 20 Jahren bekannt. Sie wurde von +GF+ so weiterentwickelt, dass damit auch unter schwierigen Baustellenbedingungen problemlos hochwertige Schweissverbindungen herzustellen sind. Rohre, Fittings, Schweisswerkzeuge und Schweissbedingungen sind als System aufeinander abgestimmt worden. Daraus resultiert als besonderer Vorteil: +GF+ Fittings aus Polyäthylen hart und Polyäthylen weich (PE h und PE w), aus Polypropylen (PP) und aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) können mittels gleicher Werkzeuge mit den Rohren verschweisst werden. Die Verbindungen sind einfach und rasch herzustellen. Die grosse Schweissfläche gewährleistet entsprechende Sicherheitsreserven und vermag auch die kaum ganz ausschliessenden negativen Einflüsse, die in der Praxis auftreten können, in gewissem Umfang aufzufangen. Muffenschweissverbindungen sind betriebssicher, auch unter härtesten Beanspruchungen, auch während langer Zeiträume. Sie sind ebenso sicher, wie die dafür von +GF+ gelieferten Muffenschweissfittings. Fittings aus PE und PP sind auf ND10 und die aus PVDF (SYGEF®) auf ND16 bei  $20^\circ\text{C}$  ausgelegt.



Ein sicheres Verbindungssystem, kombiniert mit einem ausgewogenen Sortiment an Fittings in den Grössen von 16 bis 110 mm, erlaubt den Einsatz unter Berücksichtigung der verfügbaren Werkstoffe im Temperaturbereich von etwa  $-50$  bis  $+140^\circ\text{C}$ . Richtwerte für eine Betriebs-

dauer von 20 Jahren unter Berücksichtigung üblicher Sicherheitsfaktoren sind aus dem Diagramm zu entnehmen.

#### *PVC-Druckfittings, Grösse 225 mm*

Auf der «ish» in Frankfurt werden neben Fittings aus den genannten Werkstoffen auch Druckfittings aus PVC der Grösse 225 mm ausgestellt. Sie sind auf ND10 bemessen und stellen eine nützliche Ergänzung des bereits sehr umfangreichen Lieferprogramms dar. Die bei PVC-Leitungen der Grösse 225 mm bekannten bisherigen Schwierigkeiten, bei Abzweigungen Metall-T-Stücke einsetzen zu müssen und an Richtungsänderungen für die weitausladenden, aus Rohr gefertigten Bogen kaum Platz zu haben, gehören damit endgültig der Vergangenheit an. Der kurze Bogen bietet mit seiner neuartigen Bauform bei minimalem Platzbedarf geringstmöglichen Durchflusswiderstand. T-Stücke, kurze Bogen 90° und Winkel 45° sowie Reduktio-

nen und Flanschanschlüsse erlauben einfache und formschöne Leitungsführungen.

**Leserdienst 44**

#### **Stromverteilerleiste**

Neu im Programm der Eura Contact GmbH ist eine 16polige Verteilerleiste, die zur Verteilung von Strom- und Steuerleitungen im Verdrahtungsfeld dient. Anstelle einer 32- oder 48poligen Federleiste nach DIN 41612 Bauform F können bis zu 3 Verteilerleisten nebeneinander eingebaut werden. Das Befestigungsmass beträgt 90 mm, wie bei den Federleisten nach DIN 41612. Die Verteilerleisten sind 5 mm breit, und die 16 Wickelstifte 1 × 1 mm haben einen Rasterabstand von 5,08 mm. Jeweils 4 Wickelstifte sind innerhalb des Isolierkörpers durch Kurzschlussbrücken miteinander verbunden. Die Verteilerleisten ergeben in Verwendung mit den Federleisten der Bauform F ein einheitliches Verdrahtungsfeld hinsichtlich Bautiefe und Verdrahtungsrastrer.

**Leserdienst 45**

## Neue Vertretung

### **Princeton Applied Research – neu exklusiv bei Instrumatic**

Am 15. März übernimmt die Instrumatic AG die Generalvertretung auf exklusiver Basis für das gesamte Produktespektrum der Princeton Applied Research Corp. Die PARC, führende Herstellerin von Messgeräten für extrem kleine elektrische Signale führt in ihrem Lieferprogramm ein universelles Angebot an Instrumenten und Systemen für Forschung und Entwicklung in Physik, Chemie, Biologie, Medizin, Geophysik und Halbleitertechnik sowie für die Qualitätskontrolle.

## Berichte, Informationen

### **Das Medikament und sein Preis**

Zu diesem Thema sprach anlässlich einer Pharmapressekonferenz des Hoechst-Konzerns in Frankfurt das Vorstandsmitglied Dr. *Wolfgang von Pölnitz*. Die explosionsartige Teuerungswelle im Gesundheitswesen hat in letzter Zeit auch zu vermehrter Kritik an der Preisgestaltung der Medikamente geführt. Die sehr emotionell und gesellschaftskritisch geführte Diskussion lässt aber vielfach den nötigen Sachverstand vermissen, denn die therapeutischen Möglichkeiten des Arztes sind nicht zuletzt abhängig von den Ergebnissen der industriellen Pharmaforschung. Diesbezüglich formulierte von Pölnitz die Ziele der Hoechst Pharmaforschung wie folgt:

- Wir bemühen uns, Arzneistoffe gegen bisher unheilbare Krankheiten zu finden.
- Wir versuchen, Arzneistoffe zu verbessern, indem wir ihre Molekülstruktur optimieren und neue Darreichungsformen entwickeln.
- Unser Ziel ist, beste Verträglichkeit mit grösster Wirksamkeit zu verbinden.

#### *Die Bedeutung der industriellen Pharmaforschung*

Während in der Zeit von 1935 bis 1949 von 100 neu entwickelten Arzneimitteln noch 34 (mit einem Umsatzanteil von 66%) aus Hochschullaboratorien stammten, schrumpfte diese Zahl bis heute auf 9 Präparate mit einem Umsatzanteil von 8%. Diese Leistungen stellen natürlich bedeutende Anforderungen an die Forschungsinvestitionen. Die Neueinrichtung eines Arbeitsplatzes für einen Forscher wird von Hoechst mit 600000 DM bezif-

fert, während sich die jährlichen Betriebskosten zwischen 400000 DM für einen synthetisch arbeitenden Chemiker und rund 1,5 Mio. DM für einen Toxikologen belaufen. Die Forschungskosten sind jedoch weiter im Steigen begriffen, während die Erfolgsrate bei der Suche nach neuen Medikamenten sinkt. Gemäss Hoechst sank die Trefferwahrscheinlichkeit in den letzten 10 Jahren für ein den tatsächlichen Anforderungen entsprechendes Medikament von 1 : 3000 auf 1 : 6000.

#### *Die Medikamentenpreise im Kreuzfeuer der Kritik*

Einen ausführlichen Teil seines Referates widmete Dr. von Pölnitz der Preisgestaltung der Pharmaindustrie. Dabei betonte er, dass für den Forscher und Unternehmer das Ziel, den Menschen zu helfen, ein wichtiges Stimulans sei. Andererseits müsse aber ein Unternehmen wie Hoechst Gewinne erzielen, um lebensfähig zu bleiben und Forschung und Entwicklung vorantreiben zu können. Einer Verstaatlichung der Pharmaindustrie hielt von Pölnitz entgegen, ihr fehle der Erfolgswang und der aus der Gewinnerorientierung resultierende Rationalisierungsdruck; der Beweis dazu sei an entsprechenden Beispielen erbracht. Bereits wiederholt hat das Preisgefälle der Medikamente zwischen den verschiedenen europäischen Staaten in der BRD wie auch in der Schweiz zu starker Kritik geführt. Werden aber anstelle der Devisenkurse Verbrauchergeldparitäten zum Vergleich herangezogen, so führt dies zu veränderten, teilweise sogar zu entgegengesetzten Aussagen. Pölnitz zitiert dabei aus einer Unter-

suchung des Forschungsinstitutes *Prognos AG* in Basel: «Stellt man den Preis eines fiktiven ‚durchschnittlichen‘ Arzneimittels einem repräsentativen Stundenlohn gegenüber, dann muss ein italienischer Arbeiter für den Erwerb dieses Arzneimittels um die Hälfte mehr arbeiten als sein deutscher Kollege. Ein französischer Arbeiter musste immerhin noch 25% und ein britischer noch 1% länger arbeiten. Lediglich der Schweizer Arbeiter hatte mit einem um 3% geringeren Arbeitsaufwand den Gegenwert des Arzneimittels erarbeitet.»

Im weiteren müssen bei der Betrachtung der Arzneimittelpreise die staatlich vorgeschriebenen Handelsspannen, die Besteuerung sowie die Verbrauchsgewohnheiten mit einbezogen werden.

Zum Schluss betonte von Pölnitz, dass erst knapp 30% der heute bekannten Erkrankungen behandelt werden können und wies auf die grossen Aufgaben hin, die von einem Pharmaunternehmen langfristig zu bewältigen sind. Dazu setzte er jedoch voraus, dass die Forschung und Entwicklung nicht durch Einengung der Bewegungsfreiheit und überzogene Auflagen behindert oder unmöglich gemacht werden dürfe. *mi*

### **Neuer SVA-Geschäftsführer**

Auf den 1. Januar 1978 wurde Dr. *Peter Bucher*, Diplom-Physiker, neuer Geschäftsführer der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie (SVA). Er tritt die Nachfolge von Dr. *Peter Feuz* an, der wegen Zunahme seiner andern Aufgaben den Rücktritt erklärt hatte, jedoch Berater des SVA-Sekretariates bleibt.

### Wissenschaftliche Zusammenarbeit in Kern- und Teilchenphysik zwischen der Schweiz und der Bundesrepublik Deutschland

In einem Vertrag mit der Bundesrepublik Deutschland ist der Ausbau der wissen-

schaftlichen Zusammenarbeit von Forschern bundesdeutscher Hochschulen mit dem Schweizerischen Institut für Nuklearforschung (SIN) in Villigen/AG vereinbart worden. Die deutschen Forschungsgruppen werden an der 600-Megavolt-Beschleunigeranlage des SIN neben Wissenschaftlern

aller schweizerischen Hochschulen arbeiten. Das SIN – eine Annexanstalt der beiden ETH – ist ein nationales Forschungszentrum, an dem seit 1974 Grundlagenforschung in Kern- und Teilchenphysik sowie deren Anwendungen in der Festkörperphysik, Chemie, Biologie und Medizin betrieben wird. *PLK*

## Chemie-Wirtschaft

### Rückläufiger Anteil der Chemie am Schweizer Aussenhandel

Im vergangenen Jahr hat der Schweizer Chemie-Export die 8,5-Milliardengrenze fast erreicht, was einem Zuwachs um 6,2% gleichkommt. Da aber der Schweizer Gesamtexport um mehr als das Doppelte (13,8%) zugenommen hat, ist der Anteil der Chemie am Schweizer Export von 21,5% 1976 im letzten Jahr auf 20,1% gesunken.

Ähnlich, wenn auch nicht so ausgeprägt, ist das Bild 1977 bei der Chemie-Einfuhr: Die Chemie-Importe haben 5,1 Milliarden überschritten, was einem Zuwachs um 11,8% entspricht, während die Gesamtimporte um 16,7% stiegen. Damit hat sich der Anteil der Chemie an den Schweizer Gesamtimporten innert Jahresfrist von 12,4 auf 11,9% zurückgebildet.

*Chemie-Export: Differenzierte Entwicklung*  
Obwohl gewisse kleinere Sparten 1977 mit zum Teil beträchtlichen Zuwachsraten aufwarten konnten (Photochemie + 28,3%; Chemische Düngemittel + 21,3%; Pulver und Sprengstoffe + 18,3%; Diverse Chemikalien und Rohstoffe + 18,2%; Eiweiss- und Klebstoffe + 14,5%), ist die Entwicklung der grossen Sparten nicht so erfolgreich verlaufen: insbesondere die Farbstoffe (17,1 Anteilprozent am Export), die 1977 noch einen beträchtlichen Fortschritt buchen konnten, mussten im vergangenen Jahr einen Rückgang ihrer Exporte um 5,6% verzeichnen. Die organischen chemi-

schlichen Erzeugnisse, mit 38,8 Anteilprozenten die grösste Exportsparte, nahmen nur um 5,8% auf 3,29 Milliarden zu, während die Pharmaexporte mit einem Zuwachs um 11,3% ihren Anteil auf 18,2% (1,54 Milliarden) ausweiten konnten. Die Exporte der Schädlingsbekämpfungsmittel, Textilhilfsmittel usw. haben nach massiven (zum Teil witterungsbedingten) Rückgängen 1976 im vergangenen Jahr einen guten Teil aufgeholt (+ 13,5%) und damit 693 Millionen erreicht. Die Kunststoffexporte haben sich weiter recht gut entwickelt (+ 13,6%) und einen Wert von 603 Millionen erreicht. Die Riech- und Aromastoffe haben ihrerseits die Exporte um 9,2% auf 406 Millionen ausweiten können, während für knapp 179 Millionen Seifen usw. (+ 6,7%) exportiert wurden. Die Ausfuhren an anorganischen Erzeugnissen endlich stiegen um 11,4% und erreichten damit knapp 153 Millionen.

*Chemie-Import: ebenfalls differenziert, aber keine Sparte rückläufig*

Die grössten Zuwachsraten bei den Importen sind – aus verständlichen Gründen wie beim Export – bei kleinen Sparten verzeichnet worden (Eiweiss- und Klebstoffe + 21,6%; Riech- und Aromastoffe + 20,4%; Schädlingsbekämpfungsmittel, Textilhilfsmittel usw. + 20,2%; photochemische Erzeugnisse + 19,2%). Die organischen chemischen Erzeugnisse, die einen Drittel (1,7 Milliarden) der Einfuhr ausmachten, haben um 6,7% zugenommen. Die Kunststoffe ihrerseits, mit 19,2% fast

ein Fünftel des Imports, haben um 14,3% zugenommen und damit einen Importwert von fast einer Milliarde (0,99) erreicht. Die Farbstoffe haben sich, was die Importe anbetrifft, mit + 18,8% recht gut entwickelt und erreichten einen Importanteil von 8,5%. Die Einfuhren an «diversen Chemikalien und Rohstoffen» haben um 17,9% zugenommen (486 Millionen), während diejenigen der Anorganika lediglich um 6,9% auf 364 Millionen wuchsen. Der Import an pharmazeutischen Erzeugnissen nahm hingegen um 12,1% zu und erreichte damit 363 Millionen.

### 7 Prozent Umsatzzunahme bei Sandoz

Der Umsatz im Sandoz-Konzern nahm 1977 um rund 7% auf etwa 4,4 Mrd Fr. zu, unter Einrechnung des Saatgutgeschäfts (+ 5%) von Northrup King auf rund 4,9 Mrd bis 5 Mrd Fr. Die einzelnen Sparten: Farbstoffe – 2% auf knapp 1,28 Mrd Fr., Pharma + 7% auf 2,31 Mrd Fr. (Hospital Supply + 5%), Pflanzenschutz + 30% auf 0,29 Mrd Fr., Ernährung + 20% auf 0,51 Mrd Fr. Der Ertrag hat sich verbessert, jedoch nicht im gleichen Ausmass wie früher. *EC*

### Luwa erhält Grossauftrag für Resorcinol-Anlage in Puerto Rico

Die Verfahrenstechnik Zürich der Luwa AG erhält Auftrag für die Lieferung der Destillationsapparate und Reaktoren für das Resorcinol-Produktionswerk der neugegründeten Firma RPI (Resorcinol Puerto Rico, Inc.). RPI ist eine Partnerschaft zwischen dem britischen Resorcinol Produzenten L. B. Holliday und der USA-Firma TCP, Inc. Produkt Know-How kommt von L. B. Holliday. In einem laufenden Entwicklungsprogramm bei L. B. Holliday hat die Luwa AG mit ihrer bekannten Dünnschichttechnik zu einem neuen, bis anhin noch nicht bekanntgegebenen kontinuierlichen Resorcinol-Verfahren beigetragen. Detail Engineering und Bau der Anlage in Puerto Rico wird zur Zeit vom USA Generalunternehmer Jacobs Engineering Co. vorbereitet. Produktionsbeginn ist auf Ende 1978 vorgesehen.

### Aussenhandel Chemie 1977

	Export			Import		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
Organische chemische Erzeugnisse	3288	38,8	+ 5,8	1695	33,0	+ 6,7
Pharmazeutische Erzeugnisse (ohne Wirkstoffe)	1541	18,2	+ 11,3	363	7,1	+ 12,1
Farbstoffe etc.	1446	17,1	- 5,6	437	8,5	+ 18,8
Schädlingsbekämpfungsmittel, Textilhilfsmittel etc.	693	8,2	+ 13,5	263	5,1	+ 20,2
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester (ungeformt)	604	7,1	+ 13,6	994	19,3	+ 14,3
andere	901	7,9	+ 10,5	1383	27,0	+ 12,8
Total	8473	100	+ 6,2	5135	100	+ 11,8

Exportüberschuss 3338 Millionen Franken

1. in Mio Fr.

2. Export- resp. Importanteil in %

3. Veränderung gegenüber Vorjahr in %

# Forschung, Wissenschaft

## Wirkung von Neuropsychopharmaka auf die neurohumorale Übertragung\*

Alfred Pletscher\*\*

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

Herrn Prof. Dr. P. G. Waser zum 60. Geburtstag gewidmet

### Abstract

Numerous modern neuropsychotropic drugs used in medical practice affect neurohumoral transmission in monoaminergic neuronal systems. Some important sites of action of these drugs can be summarized as follows:

Transmitter synthesis	L-Dopa Decarboxylase inhibitors
Transmitter storage:	
granular membrane	Reserpine and related drugs
intragranular storage	Phenyl- and indolylalkylamines False neurotransmitters
extragranular storage	Amantadine? Amphetamine?
Re-uptake at	
cytoplasmatic membrane	Tricyclic antidepressants
Inactivating enzymes	Monoamine oxidase inhibitors
Dopamine receptors	Agonists: Apomorphine Ergoline derivatives Antagonists: Neuroleptics

The consecutive changes in neurohumoral transmission are probably at least partly responsible for the therapeutic action of the above mentioned drugs. An effect on steps of monoaminergic transmission other than that quoted above as well as influences on other transmitter systems, e.g. those containing acetylcholine or  $\gamma$ -aminobutyric acid (GABA), may also be of importance in determining the clinical profile of the drugs mentioned above. Substances acting mainly on non-monoaminergic systems include the benzodiazepines (selective enhancement of GABA action) and probably muscle relaxants such as baclofen. The discovery of neuronal systems containing polypeptides as possible neurotransmitters or neuromodulators opens new possibilities in the search for neuropsychotropic drugs.

Die Forschung nach Neuropsychopharmaka sowie die Aufklärung ihrer Wirkungsweise ist durch Fortschritte in der Kenntnis der neurohumoralen Übertragung wesentlich gefördert worden. Die vorliegende Arbeit gibt eine Übersicht über die Beeinflussung dieses Vorganges durch moderne neuropsychotrope Substanzen, die in der Medizin praktische Verwendung gefunden haben.\*\*\*

\* Nach einem Vortrag vor der Berner Chemischen Gesellschaft am 22. Februar 1978 in Bern.

\*\* Prof. Dr. med. et phil. nat. A. Pletscher, Leiter der Konzernforschung, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel.

### \*\*\* Abkürzungen

ATP	Adenosin-5'-Triphosphat
CA	Catecholamin
COMT	Catecholamin-3-O-Methyltransferase
DA	Dopamin
L-Dopa	L-3,4-Dihydroxyphenylalanin
GABA	$\gamma$ -Aminobuttersäure
5HT	5-Hydroxytryptamin
HVA	Homovanillinsäure
MAO	Monoaminoxidase
NA	Noradrenalin
ZNS	Zentralnervensystem

### 1. Die neurohumorale Übertragung

Im zentralen wie im peripheren Nervensystem spielen Synapsen (Schaltstellen), über die ein Nervenreiz auf das Erfolgsorgan (z. B. im Gehirn auf andere Nervenzellen) übertragen wird, eine wichtige Rolle. Neurohumorale Synapsen bestehen aus einem prä- und einem postsynaptischen Teil, welche durch den synaptischen Spalt voneinander getrennt sind. Die Übertragung eines präsynaptischen Nervenreizes auf die postsynaptische Struktur erfolgt durch eine humorale Transmittersubstanz. Deshalb redet man von neurohumoraler Übertragung. Diese geht in verschiedenen Schritten vor

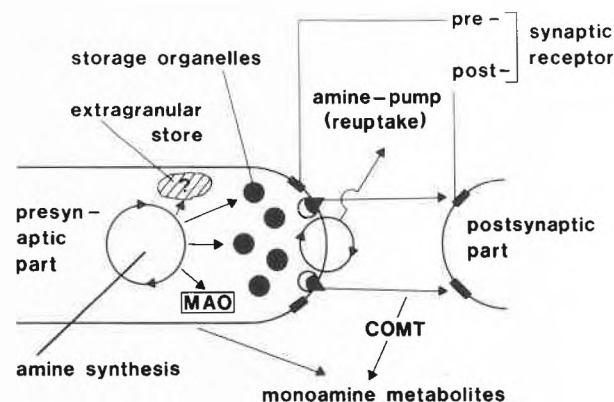


Abb. 1: Modell einer monoaminergen Synapse mit dem prä- und postsynaptischen Teil und den verschiedenen Teilprozessen der monoaminergen Übertragung.

sich (Abb. 1). Im Bereich der präsynaptischen Nervenendigung werden die Transmitter synthetisiert, z. B. unter Wirkung der Enzyme Tyrosin- und Tryptophan-Hydroxylase sowie der Decarboxylase aromatischer Aminosäuren (Decarboxylase). Der synthetisierte Transmitter wird in speziellen subzellulären Organellen gespeichert und dabei für die neurohumorale Übertragung bereitgestellt. Bei Reizung des präsynaptischen Nerven kommt es zur Freisetzung des Transmitters aus den Speicherorganellen (Speichergranula) durch Exozytose. Der Transmitter gelangt in den synaptischen Spalt, wo er durch Wirkung auf postsynaptische Rezeptoren eine Funktionsänderung auslöst. Auch präsynaptische Rezeptoren werden durch den Transmitter erregt, was zu einer Beeinflussung der pro Aktionspotential freigesetzten Transmittermenge führt. Der freigesetzte Transmitter wird dann inaktiviert, z. B. durch

Wiederaufnahme in die präsynaptische Nervenendigung oder durch enzymatischen Abbau. Dafür gibt es spezielle Aufnahmemechanismen im Bereich der präsynaptischen Membran und der Speicherorganellen respektive einen enzymatischen Apparat in der präsynaptischen Nervenendigung.

Zur Zeit sind verschiedene Substanzen bekannt, welche eine Funktion als neurohumorale Transmitter ausüben oder welche als Kandidaten für neurohumorale Transmitter gelten, z. B. Acetylcholin, Noradrenalin (NA), Dopamin (DA), 5-Hydroxytryptamin (5HT), Adrenalin, Histamin, verschiedene Aminosäuren wie Glycin,  $\gamma$ -Aminobuttersäure (GABA), Nucleotide, Polypeptide. Die meisten der modernen, in der Medizin gebrauchten Neuropsychopharmaka wirken auf die neurohumorale Transmission in monoaminergen Systemen, welche zur Zeit pharmakologisch am besten untersucht sind und in denen aromatische Amine wie DA, NA und 5HT als humorale Überträger funktionieren. Die Dynamik dieser Überträgersubstanzen im Verlauf der neurohumoralen Transmission, speziell ihre Synthese, Speicherung, Freisetzung, Inaktivierung und Rezeptorinteraktion, wird durch die Neuropsychopharmaka in verschiedener Weise beeinflusst. Darauf soll im folgenden eingegangen werden.

## 2. Transmittersynthese

In bezug auf Pharmaka, welche die Transmittersynthese beeinflussen, können u. a. zwei Wirkungsarten unterschieden werden.

### 2.1 Indirekte Wirkung via feedback Mechanismen

Substanzen, welche primär die präsynaptischen Transmitterdepots entleeren (z. B. Reserpin) und dadurch die neurohumorale Transmission stören, sowie Substanzen, welche Rezeptoren blockieren (z. B. Neuroleptika) oder aktivieren (z. B. Apomorphin), beeinflussen sekundär den Transmitterumsatz und damit die Transmittersynthese. Es handelt sich dabei um Rückkopplungsmechanismen, auf die später eingegangen wird.

### 2.2 Direkte Wirkung

Als Prototyp eines solchen Medikamentes gilt die Aminosäure L-3,4-Dihydroxyphenylalanin (L-Dopa). Sie ist die Vorstufe der Catecholamine und wird in catecholaminergen Neuronen aus Tyrosin unter Wirkung der Tyrosinhydroxylase gebildet. Oral oder parenteral appliziertes exogenes L-Dopa dringt durch die Blut/Hirn-Schranke in die monoaminergen Neurone ein und wird intraneuronal durch Decarboxylase zu DA umgewandelt. Man kann deshalb durch Zufuhr von L-Dopa die Produktion von DA in den dopaminergen Neuronen erhöhen, was medizinisch mit Erfolg bei der Behandlung des Parkinson-Syndroms verwendet wird. Bei dieser Affektion besteht eine Störung der extrapyramidalen Motorik, weil wahrscheinlich in-

folge Degeneration präsynaptischer dopaminerger Nervenendigungen in den extrapyramidalen Hirnzentren (z. B. des striatum, speziell des nucleus caudatus) zu wenig DA für die neurohumorale Übertragung vorhanden ist. Hingegen scheint ein Teil der cerebralen Decarboxylase, besonders die extraneuronal lokalisierte, noch intakt zu sein. Deshalb gelingt es durch Verabreichung von L-Dopa, den verminderten DA-Gehalt in den extrapyramidalen Zentren wieder zu erhöhen (Abb. 2) [1]. DA selbst kann u. a. darum nicht therapeutisch verwendet werden, weil dieses Amin die Blut/Hirn-Schranke kaum durchdringt.

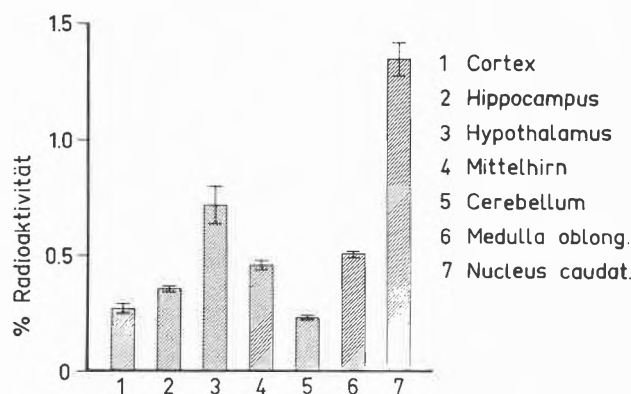


Abb. 2: Anstieg von  $^{14}\text{C}$ -Catecholaminen in verschiedenen Hirngebieten der Ratte 2 Stunden nach i. p. Injektion von 5 mg/kg L-3,4-Dihydroxyphenylalanin-2- $\text{C}^{14}$  ( $^{14}\text{C}$ -L-Dopa). Der Catecholamin-Anstieg ist am stärksten im nucleus caudatus (einem Zentrum der extrapyramidalen Motorik). Die radioaktiven Catecholamine im striatum bestehen praktisch ausschliesslich aus Dopamin. [1]

Es sind auch Substanzen bekannt, welche die Transmittersynthese blockieren, z. B.  $\alpha$ -Methyl-p-Tyrosin (hemmt die Catecholaminsynthese) und p-Chlorphenylalanin (hemmt die 5HT-Synthese). Keine dieser Verbindungen hat aber bisher Eingang in die medizinische Praxis gefunden. Hingegen werden zwei Hemmer der Decarboxylase (Benserazid\* und Carbidopa\*\*) in Kombination mit L-Dopa beim Parkinson-Syndrom therapeutisch verwendet. Diese Verbindungen schützen L-Dopa vor Abbau (via DA zu oxydativ desaminierten Metaboliten, Abb. 6), aber nur ausserhalb des Gehirns, z. B. im Darm. Im Gehirn bleibt die Umwandlung von Dopa zu DA erhalten, da die Decarboxylasehemmer die Blut/Hirn-Schranke nicht oder nur schlecht durchdringen [2]. Kombination von L-Dopa mit Hemmern der extracerebralen Decarboxylase erlaubt eine erhebliche Herabsetzung der L-Dopa-Dosis und resultiert in einer Verminderung der Nebenwirkungen, welche nach alleiniger Verabreichung von L-Dopa durch Bildung von Catecholaminen in extracerebralen Organen bedingt sind.

\* N-(DL-seryl)-N'-(2,3,4-trihydroxybenzyl)-hydrazin

\*\* L- $\alpha$ -(3,4-Dihydroxybenzyl)- $\alpha$ -hydrazino-propionsäure

### 3. Transmitterspeicherung

Für das normale Funktionieren der neurohumoralen Transmission muss genügend Transmitter in den präsynaptischen Speicherorganellen zur Verfügung stehen. Diese Organellen (oder Granula) besitzen eine Membran mit einem spezifischen Transportsystem, durch das die Transmitteramine wahrscheinlich in die Organellen hineingepumpt werden, wobei eine Mg-abhängige ATPase eine Rolle spielt. Im Innern des Granulums erfolgt eine Interaktion der Amine mit Nucleotiden, hauptsächlich Adenosin-5'-Triphosphat (ATP) und bivalenten Cationen, wobei möglicherweise Proteine eine Art Matrix bilden. Diese Interaktion zwischen ATP, Aminen und bivalenten Cationen konnte in diversen physico-chemischen Untersuchungen gezeigt werden und zwar in artifiziellen Lösungen wie auch im Granulinhalt selbst. Sie ist wahrscheinlich ein wichtiger Faktor dafür, dass die Amine, die einmal in das Granulum aufgenommen worden sind, auch darin zurückgehalten werden (Abb. 3) [3].

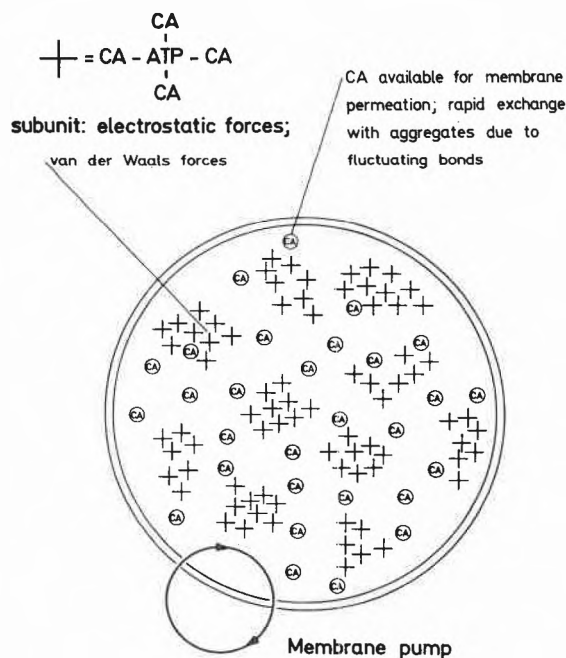


Abb. 3: Modell eines Catecholamin (CA)-Speichergranulums des Nebennierenmarkes. Bildung im Innern des Granulums von höhermolekularen Aggregaten, die aus ATP-CA-«Monomeren» bestehen und die mit freiem CA im dynamischen Gleichgewicht sind. Die CA-Moleküle werden durch einen aktiven Transportprozess in der Granulamembran in das Granulum hineingepumpt.

Durch den aktiven Transport in der Granulamembran und die intragranuläre Interaktion mit ATP und bivalenten Cationen wird eine erhebliche Speicherung der Transmitteramine möglich, wodurch diese für die neurohumorale Transmission zur Verfügung stehen. Es sind verschiedene Pharmaka bekannt, die mit der granulären Aminspeicherung interferieren, z. B. solche, die wahrscheinlich an der Membran, und andere, die

im Inneren der Granula auf die Amin/ATP-Komplexe wirken.

#### 3.1 Membranwirkung

Es handelt sich um Stoffe vom Typ Reserpin. Dieses Rauwolfia-Alkaloid bewirkt eine starke, langdauernde Abnahme zahlreicher Transmitter des Monoamintyps im Nervensystem und anderen Geweben (z. B. den Blutplättchen). Es kommt zu praktisch vollständiger Entleerung der Aminspeicherorganellen, deren Membran aber intakt bleibt.

Der Mechanismus der Reserpinwirkung ist unklar. Die Hypothese, dass das Alkaloid auf dem Niveau der Membrangranula wirkt, basiert hauptsächlich auf folgenden Beobachtungen [4, 5]:

- Nach Injektion von radioaktiv markiertem Reserpin findet sich im 5HT-Granulum der weitaus grösste Teil des Alkaloids in der Membran lokalisiert [4].
- Im Bereich des Monoamin-Granulums «verdrängt» ein Mol Reserpin Hunderte bis Tausende von Aminmolekülen. Ein einfacher Ersatz der Aminmoleküle im Amin/ATP-Komplex durch Reserpin ist also kaum möglich [5].
- In Präparaten von isolierten Membranen von Aminspeicherorganellen (z. B. des Nebennierenmarks) [6] bewirkt Reserpin eine starke Hemmung der Mg/ATP-abhängigen Aufnahme von Monoaminen wie NA.

Infolge der Reserpinwirkung können die Amine nicht mehr in die Organellen aufgenommen werden, weshalb diese sich entleeren. Ob das Alkaloid auch den intragranulären Speichermechanismus beeinflusst, bleibt abzuklären.

Was ist nun die Konsequenz dieser Aminentleerung? Der Transmitter, der bei einer Nervenreizung freigesetzt werden muss, um die «Botschaft» an den postsynaptischen Rezeptor weiterzuleiten, steht präsynaptisch nicht mehr zur Verfügung. Es kommt zu einem Unterbruch der neurohumoralen Übertragung. Derjenige Teil des Nervensystems, in dem aromatische Amine als Transmitter wirken, ist aber für die Regulation verschiedener Funktionen des Gehirns und in der Peripherie von Bedeutung, z. B. des Blutdruckes, der Vigilanz, der extrapyramidalen Motorik. Entsprechend bewirkt Unterbruch der aminergen Transmission (z. B. durch Reserpin) funktionelle Veränderungen wie Blutdrucksenkung, Sedation, psychische Depression, Störungen der extrapyramidalen Motorik, etc.

Therapeutisch werden reserpinähnliche Pharmaka heute hauptsächlich als Mittel gegen hohen Blutdruck, in der Psychiatrie sowie bei gewissen neurologischen Störungen (z. B. Chorea Huntington) verwendet. Einige Pharmaka, die einen reserpinähnlichen Mechanismus aufweisen, sind in Abb. 4 aufgeführt. Verglichen mit Reserpin ist ihre Wirkung im allgemeinen schwächer und ihre Wirkungsdauer kürzer. Ein Benzochinolin-derivat (Tetrabenazin) und Prenylamin werden medi-

zinisch gebraucht. Die Verwendung des letzteren als Coronardilatator beruht wahrscheinlich auf seiner Wirkung als Calcium-Antagonist.

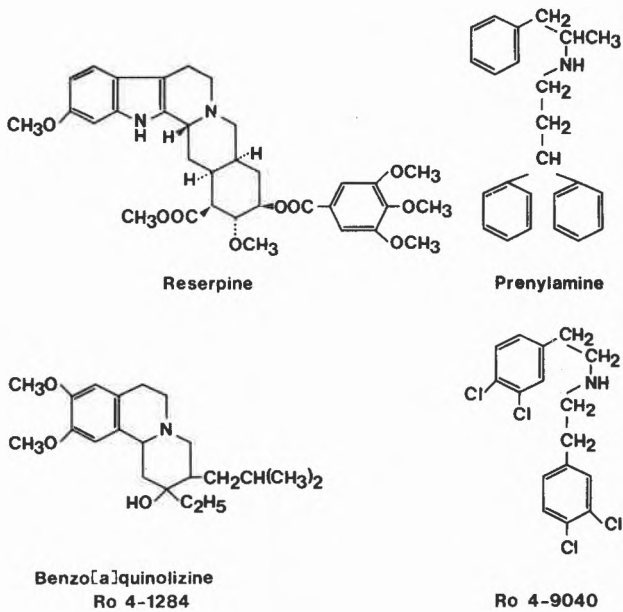


Abb. 4: Formeln von Reserpin und einigen Reserpin-ähnlich wirkenden Substanzen.

### 3.2 Angriffspunkt im Innern der Granula

Diese Gruppe von Pharmaka ersetzt wahrscheinlich die Transmitteramine im intragranulären Amin/ATP-Komplex. Es können u. a. zwei Wirkungstypen unterschieden werden:

#### 3.2.1 Wirkung durch das verdrängte Amin

Die indirekt wirkenden sympathomimetischen Amine (Phenyläthylamine und Indolylalkylamine) wirken wahrscheinlich durch die aus dem intragranulären Komplex freigesetzten endogenen Amine, deren Platz sie einnehmen. Für einen Ersatz der intragranulären endogenen Amine durch das exogene Amin gibt es folgende Evidenz:

- Ein Molekül eines indirekt wirkenden sympathomimetischen Amins (z.B. Tyramin) setzt viel weniger Moleküle des endogenen Amins frei als Reserpin.
- Radioaktiv markiertes Tyramin und p-Chlormethamphetamine lokalisieren sich vorwiegend im Innern des Granulums und nicht in seiner Membran (z. B. in 5HT-Organellen von Blutplättchen [4]).
- In vitro wird das Molekulargewicht von NA/ATP-Aggregaten durch Zusatz von Amphetamin und Tyramin herabgesetzt [7].

Es scheint, dass ein Teil dieser Pharmaka, z.B. Amphetamin, vorwiegend auf einen Aminpool wirkt, der extragranulär lokalisiert ist, über dessen Natur aber noch ungenügende Kenntnisse bestehen. Die aus dem Komplex verdrängten Amine (z. B. NA) bewirken u. a.

Kontraktion der Gefäßmuskulatur oder lösen zentralnervöse Wirkungen aus. Vertreter dieser Substanzen werden hauptsächlich in der Behandlung des niedrigen Blutdrucks, als Analeptika und Appetithemmer eingesetzt. Ein Medikament, das DA aus einem (unbekannten) extragranulären Speicher zu verdrängen scheint, ist Amantadin [8]. Diese Substanz wird für die Behandlung des Parkinson-Syndroms verwendet.

#### 3.2.2 Bildung falscher Neurotransmitter

Unter einem falschen Neurotransmitter versteht man eine Substanz, welche wie ein natürlicher Neurotransmitter in präsynaptischen Organellen gespeichert und bei Nervenreizung freigesetzt wird, aber eine quantitativ oder qualitativ verschiedenartige Wirkung ausübt als der normale Transmitter. Ein Wirkungsmechanismus via falsche Transmitter liegt beim Blutdrucksenker  $\alpha$ -Methyldopa vor. Im Organismus erfolgt teilweise Umwandlung dieses Medikamentes in  $\alpha$ -Methyldopamin und  $\alpha$ -Methylnoradrenalin, welches in den präsynaptischen Speicherorganellen akkumuliert und das endogene NA teilweise ersetzt [9].  $\alpha$ -Methylnoradrenalin wird dann auf Nervenreiz statt NA präsynaptisch freigesetzt. Seine Wirkung ist aber quantitativ verschieden von derjenigen des endogenen NA. Als wichtigster Effekt kommt eine Blutdrucksenkung zustande, wahrscheinlich als Folge einer vermehrten Stimulation depressorischer cerebraler Zentren. Falsche Neurotransmitter können auch aus endogenen Substraten entstehen, z. B. nach Applikation von Monoaminoxidase (MAO)-Hemmern (siehe hinten).

### 4. Wiederaufnahme freigesetzter Amine

Die biologische Inaktivierung von Transmitteraminen, die für die Übertragung eines Nervenreizes aus der präsynaptischen Nervenendigung freigesetzt werden, erfolgt zu einem grossen Teil durch aktive Wiederaufnahme der freigesetzten Amine in die präsynaptische Nervenendigung. Für diesen Prozess spielt eine Na/K-abhängige ATPase im Bereich der Plasmamembran der Nervenendigung eine wichtige Rolle. Unter zahlreichen Substanzen, welche die Aminpumpe der Plasmamembran hemmen, haben z. B. tricyclische Derivate vom Typus Imipramin und Amitriptylin (Abb. 5) Eingang in die medizinische Therapie gefunden, vor allem für die Behandlung der psychischen Depression. Es gibt experimentelle Evidenz dafür, dass es durch Hemmung der Wiederaufnahme von freigesetzten Transmitteraminen zu einer Erhöhung ihrer Konzentration im extraneuronalen Raum, und damit wahrscheinlich auch im synaptischen Spalt, kommt. Die tertiären Amine, z. B. Chlorimipramin, scheinen preferentiell die Aufnahme von 5HT in 5-hydroxytryptaminerge Neurone zu hemmen, während sekundäre Amine wie Desmethylimipramin eine gewisse Spezifität für noradrenerge Neurone besitzen [10].

Auf welche Weise hängen nun der antidepressive Effekt und die erwähnte Membranwirkung der tricyclischen

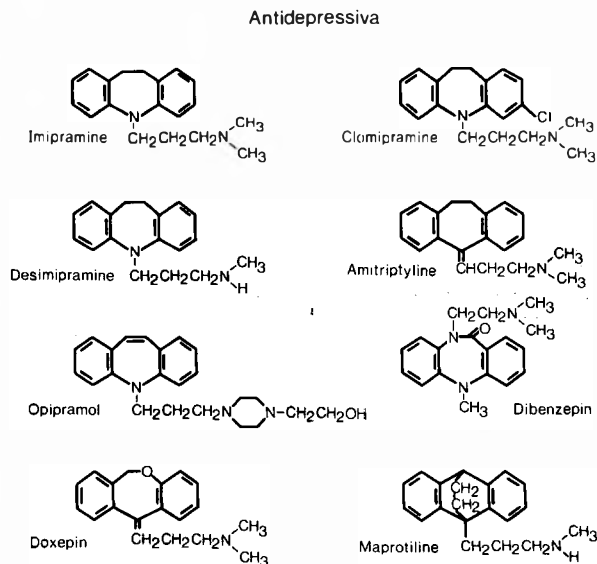


Abb. 5: Einige in der Medizin verwendete (meist tricyclische) Antidepressiva.

Pharmaka zusammen? Hier ist man auf verschiedene Hypothesen angewiesen, für die es experimentelle Evidenz, aber auch Gegenargumente gibt. Eine relativ einfache Ansicht besagt, dass die in erhöhter Konzentration im synaptischen Spalt vorliegenden Amine vermehrt auf die postsynaptischen Aminrezeptoren im Zentralnervensystem (ZNS) einwirken, was direkt mit der antidepressiven Wirkung zusammenhängt. Nach einer anderen Hypothese besteht bei der Depression primär eine Hyperaktivität aminergener Neurone. Infolge Erhöhung der freien Amine im synaptischen Raum durch die tricyclischen Antidepressiva käme es zu einer vermehrten Aminwirkung auf prä- und/oder postsynaptische Aminrezeptoren, was durch einen negativen feedback Mechanismus eine Verminderung der Aktivität der primär hyperaktiven aminergen Neurone und damit den therapeutischen Effekt bewirken würde [11].

Über die Bedeutung der einzelnen aminergen Neurotransmitter, z. B. der 5-Hydroxytryptaminergen und catecholaminergen, in der Pathophysiologie der Depression besteht ebenfalls keine vollständige Klarheit. Möglicherweise spielen bei den verschiedenen Depressionstypen unterschiedliche biochemische Veränderungen eine Rolle, und es ist denkbar, dass durch Antidepressiva mit spezifischerer Wirkung auf einzelne neuronale Systeme die Depressionsforschung gefördert wird.

### 5. Hemmung des Transmitterabbaus

Die metabolische Inaktivierung der Transmitteramine erfolgt hauptsächlich durch zwei Enzymsysteme, MAO und Catechol-O-Methyltransferase (COMT). Bei der Inaktivierung von GABA spielt eine Transaminase eine Rolle. Es sind verschiedene Substanzen bekannt,

welche diese Enzyme *in vitro* und *in vivo* hemmen, und sie werden auch im Tierexperiment verwendet. Eingang in die medizinische Therapie haben bisher nur die MAO-Hemmer gefunden.

### MAO - Hemmer

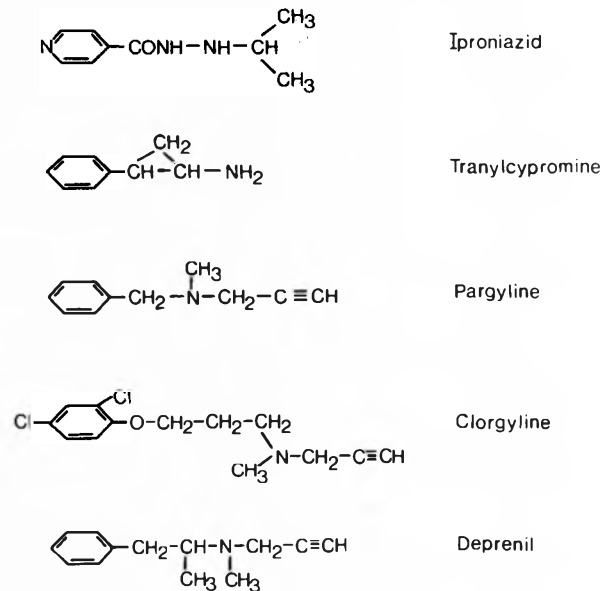


Abb. 6: Formeln einiger Monoaminoxidase (MAO)-Hemmer, die in der Medizin verwendet werden. Neben Iproniazid waren oder sind immer noch zahlreiche andere Hydrazinderivate auf dem Markt.

Es gibt eine erhebliche Zahl von MAO-Hemmern, die den verschiedensten chemischen Körperklassen angehören (Abb. 6) [12]. Ursprünglich wurden therapeutisch hauptsächlich Hydrazinderivate verwendet, später sind auch Nithydrazine auf den Markt gekommen. Alle in der Medizin gebrauchten MAO-Hemmer haben eine mehr oder weniger lange Wirkungsdauer (Tage bis Wochen). Sie werden hauptsächlich als Mittel gegen hohen Blutdruck und bei gewissen Formen psychischer Depression verwendet. Die MAO-Hemmer sind allerdings in Misskredit geraten, weil sie nicht spezifisch auf die neuronale MAO wirken, sondern auch in anderen Geweben, z. B. der Leber, ihren Hemmeffekt ausüben, was zu unangenehmen Nebenwirkungen führen kann (z. B. zu Potenzierung der Wirkung von Aminen wie Tyramin aus der Nahrung).

Die MAO-Hemmer haben die gemeinsame Eigenschaft, dass sie mit der oxydativen Desaminierung von aromatischen Monoaminen interferieren. Die oxydative Desaminierung führt zu Bildung von aromatischen Carbonsäuren (Abb. 7). Man unterscheidet eine MAO A, die hauptsächlich für die Desaminierung von 5HT und NA verantwortlich sein soll, und eine MAO B, welche eine höhere Spezifität für  $\beta$ -Phenyläthylamin und Methylhistamin zeigt. DA soll von beiden Formen

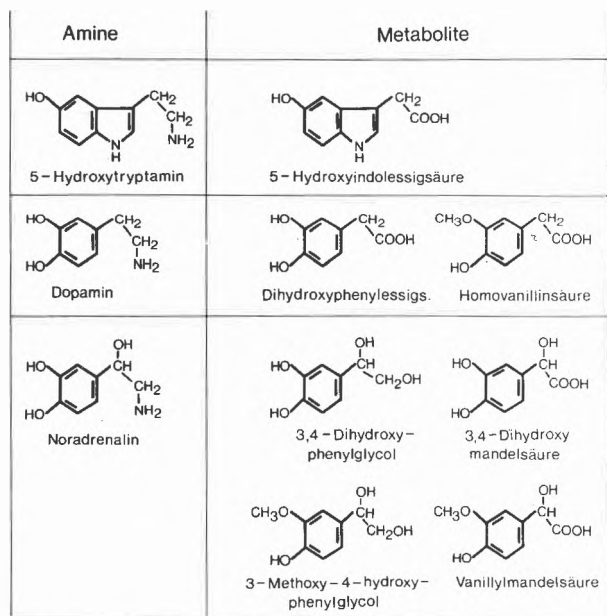


Abb. 7: Formeln von 5-Hydroxytryptamin sowie der Catecholamine Dopamin und Noradrenalin mit ihren wichtigsten, durch oxydative Desaminierung entstehenden Metaboliten.

abgebaut werden. Dementsprechend gibt es auch Hemmer, die grössere Spezifität für MAO A (z. B. Chlorgylin) resp. für MAO B (Deprenyl) besitzen. Noch andere hemmen beide Enzymformen, z. B. Iproniazid [13]. Die physiologische und klinische Bedeutung dieser Subformen der MAO ist aber noch nicht restlos abgeklärt.

Die Interferenz mit dem oxydativen Aminabbau hat verschiedene Konsequenzen, z. B.:

#### 5.1 Intra- und extraneuronale Akkumulation von Transmitteraminen

Ein Teil der Monoamine, welche durch die Plasmamembran aus dem synaptischen Spalt wieder in die präsynaptische Nervenendigung aufgenommen werden oder in dieser durch Biosynthese entstehen, wird wahrscheinlich durch intraneuronale MAO abgebaut. Tatsächlich findet man im normalen Gehirn neben den Aminen selbst auch ihre Abbauprodukte (Abb. 7). Nach Applikation von MAO-Hemmern steigt der Amingehalt im Gehirn an, und die Konzentration der oxydativ desaminierten Metabolite nimmt ab. Es gibt experimentelle Evidenz dafür, dass die Amine nicht nur intraneuronal, sondern auch extraneuronal, wahrscheinlich durch Diffusion aus dem intraneuronalen Raum, akkumulieren. Der antidepressive Effekt der MAO-Hemmer kommt möglicherweise auf ähnliche Weise zustande wie derjenige der tricyclischen Antidepressiva, nämlich durch Akkumulation von Aminen im synaptischen Spalt und vermehrte Wirkung derselben auf prä- und postsynaptische Rezeptoren. Ob der hypotensive Effekt der MAO-Hemmer mit einer vermehrten Stimulation von zentralen blutdruckdämpfenden Zentren zusammenhängt (z. B. durch Akkumu-

lation von NA im synaptischen Spalt), bleibt weiter abzuklären.

#### 5.2 Bildung von falschen Transmittern

Unter Wirkung von MAO-Hemmern kommt es in neuronalen Geweben auch zu einer Akkumulation von Aminen, die normalerweise kaum oder nur in geringen Mengen dort vorkommen. Ein solches Amin ist z. B. Octopamin (p-Hydroxyphenyläthanolamin), das wahrscheinlich aus p-Tyramin entsteht, wenn dessen normaler Abbau durch Hemmung der oxydativen Desaminierung gestört ist [14]. Octopamin funktioniert in den noradrenergen Neuronen möglicherweise als falscher Transmitter (s. oben), was ein Faktor beim Zustandekommen des hypotensiven und vielleicht auch der psychischen Effekte der MAO-Hemmer sein könnte. Der Wirkungsmechanismus der Antidepressiva, sowohl der MAO-Hemmer wie auch der tricyclischen Derivate, bleibt also weiter abzuklären. Es darf jedoch mit guter Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die Wirkung auf den Aminstoffwechsel, den beide Medikamentenklassen in gleicher Weise, aber durch einen verschiedenen Mechanismus, beeinflussen, mit ihrem antidepressiven Effekt zusammenhängt.

#### 6. Aminrezeptoren

Aminrezeptoren sind hypothetische Strukturen, welche sowohl in der prä- als auch in der postsynaptischen Membran liegen und durch die freigesetzten Amine stimuliert werden. Rezeptoren können je nach ihrer Natur exzitatorische oder inhibitorische Einflüsse ausüben. Die Interaktion der Amine mit dem postsynaptischen Rezeptor ist das erste Glied in einer Kette von Reaktionen, welche zur funktionellen Beeinflussung postsynaptischer Strukturen, z. B. neuronaler Elemente im Gehirn, führt. So gibt es z. B. im striatum, einem extrapyramidalen Hirnzentrum, postsynaptische DA-Rezeptoren, die wahrscheinlich auf cholinergen Neuronen liegen welche durch DA, das aus präsynaptischen dopaminergen Neuronen freigesetzt wird, gehemmt werden [15]. Andererseits besteht Evidenz für Acetylcholinrezeptoren, welche auf dopaminergen Neuronen lokalisiert sind, die durch Acetylcholin stimuliert werden [16], welches aus cholinergen Neuronen stammt. Daneben sind prä- und postsynaptische Aminrezeptoren, z. B. im Gehirn, an der Regulation der Aktivität des präsynaptischen Neurons beteiligt, indem diese Rezeptoren als Ausgangspunkte für (aktivierende oder hemmende) Rückkopplungsmechanismen funktionieren.

Aus den zahlreichen in der medizinischen Therapie verwendeten Substanzen mit direkter Wirkung auf Aminrezeptoren soll eine Gruppe von DA-Agonisten und -Antagonisten näher betrachtet werden, weil man mit ihrer Hilfe auch versucht hat, Aussagen über die Konformation des dopaminergen Rezeptors und von DA-Antagonisten zu machen.

### 6.1 Dopamin-Agonisten

Der Prototyp eines relativ spezifischen DA-Agonisten ist Apomorphin. In zahlreichen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass diese Substanz, in ähnlicher Weise wie DA selbst, direkt auf die DA-Rezeptoren einwirkt. Mit Hilfe von R-Apomorphin sowie mit anderen DA-Rezeptor-stimulierenden Substanzen (z. B. 2-Amino-6,7-Dihydroxy-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin), die das DA-Molekül in fixierter Form enthalten, wurden u. a. auch Betrachtungen über die Rezeptor-konforme Konfiguration von DA angestellt. In dieser scheint die Seitenkette von DA in der extendierten Trans-Form und zwar fast in der gleichen Ebene wie der Ring vorzuliegen. Diese Erkenntnis ist u. a. wichtig für Studien betreffend Rezeptorinteraktion von Neuroleptika [17, 18].

Beim Parkinson-Syndrom übt Apomorphin eine günstige Wirkung aus, wahrscheinlich weil es wie DA ein DA-Rezeptoragonist ist und das fehlende DA funktionell ersetzen kann. Diese Wirkung wird aber nicht therapeutisch verwertet wegen zu kurzer Wirkungs-dauer und wegen unerwünschter Nebenwirkungen von Apomorphin. Hingegen wurde kürzlich Bromocriptin, ein Ergolinderivat mit DA-Rezeptor-stimulierendem Effekt, als Hemmer der Prolactinsekretion in die medizinische Therapie eingeführt. Letztere unterliegt einer dopaminergen inhibitorischen Kontrolle. Bromocriptin wirkt aber nicht nur auf die DA-Rezeptoren des Prolactinsystems, sondern auch auf diejenigen der extrapyramidalen Hirnzentren, z. B. des corpus striatum. Bei der klinischen Prüfung zeigte das Medikament dementsprechend auch eine günstige Wirkung beim Parkinson-Syndrom. Andere Ergolinderivate, z. B. Lergotril, die sich ebenfalls in klinischer Prüfung befinden, scheinen ähnlich zu wirken (Abb. 8).

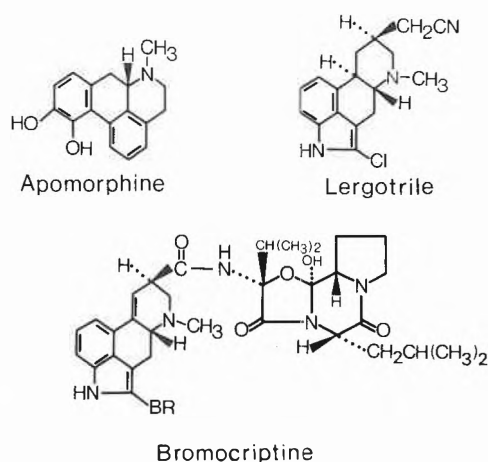


Abb. 8: Formeln einiger am Menschen wirksamen Dopamin-Rezeptoragonisten.

### 6.2 Dopamin-Antagonisten

Zu dieser Klasse von Pharmaka gehören die wichtigen Neuroleptika, von denen zahlreiche Derivate in der

medizinischen Therapie, z. B. in der Behandlung der Schizophrenie, verwendet werden. Ihre blockierende Wirkung auf DA-Rezeptoren drückt sich in biochemischen Veränderungen des Gehirns aus. Auf diese soll vor Betrachtung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen kurz eingegangen werden.

#### 6.2.1 Veränderungen des Monoaminstoffwechsels

Alle bisher bekannten Neuroleptika verursachen im Gehirn eine Erhöhung des Gehaltes von Homovanillinsäure (HVA), einem Hauptmetaboliten von DA. Der DA-Gehalt wird durch Neuroleptika nicht wesentlich beeinflusst, was diese Pharmaka von den reserpinartigen Medikamenten (die ebenfalls eine Erhöhung des DA-Turnovers und damit der HVA-Konzentration bewirken) unterscheidet.

In zahlreichen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die durch Neuroleptika bedingte Erhöhung von HVA im Gehirn eines erhöhten DA-Umsatzes in der Nervenzelle ist. Dieser kann als Kompensationsversuch infolge DA-Rezeptor-Blockade aufgefasst werden. Es wird dabei präsynaptisch mehr DA freigesetzt und auch vermehrt DA synthetisiert. Da der grosse Teil des vermehrt freigesetzten DA metabolisiert wird, steigt die HVA an (Abb. 9) [18].

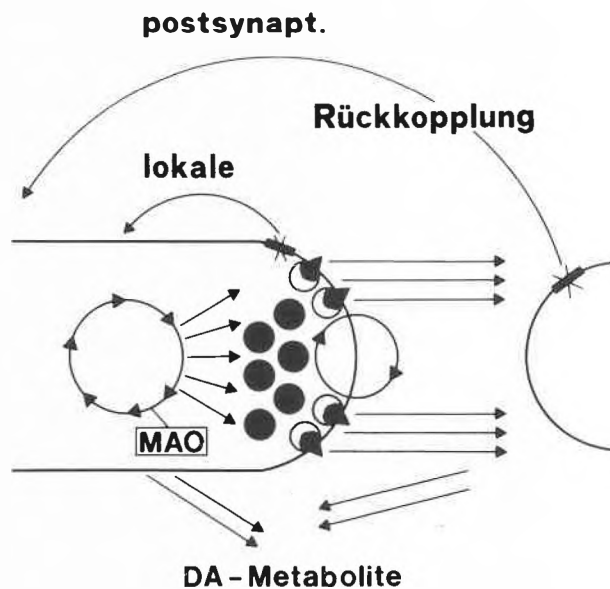


Abb. 9: Schema einer Feedback-Aktivierung in einem dopaminergen Neuron infolge Blockade von prä- und postsynaptischen Dopamin (DA)-Rezeptoren durch ein Neuroleptikum. Es kommt zu Aktivierung der Freisetzung und Synthese von DA und als Folge der gesteigerten DA-Freisetzung zu einer Erhöhung der DA-Metabolite (z. B. Homovanillinsäure) im Gehirn.

Eine andere Wirkung, die allen Neuroleptika gemeinsam zu sein scheint, ist eine Hemmung der durch DA stimulierten Adenylcyclase. Dieses Enzym steht möglicherweise in Beziehung mit dem DA-Rezeptor.

#### 6.2.2 Struktur-Wirkungs-Beziehungen

Substanzen mit neuroleptischer Wirkung stammen aus zahlreichen Körperklassen (Abb. 10). Es wurde ver-

sucht, ein Modell aufzustellen, das den Neuroleptika gemeinsame Strukturelemente zuordnet [19]. Tatsächlich passte dieses Schema für eine Reihe von damals bekannten Neuroleptika-Klassen. Für später neu dazukommende Typen (z. B. (+)-Butaclamol und Molindon) bestand jedoch keine Übereinstimmung mehr

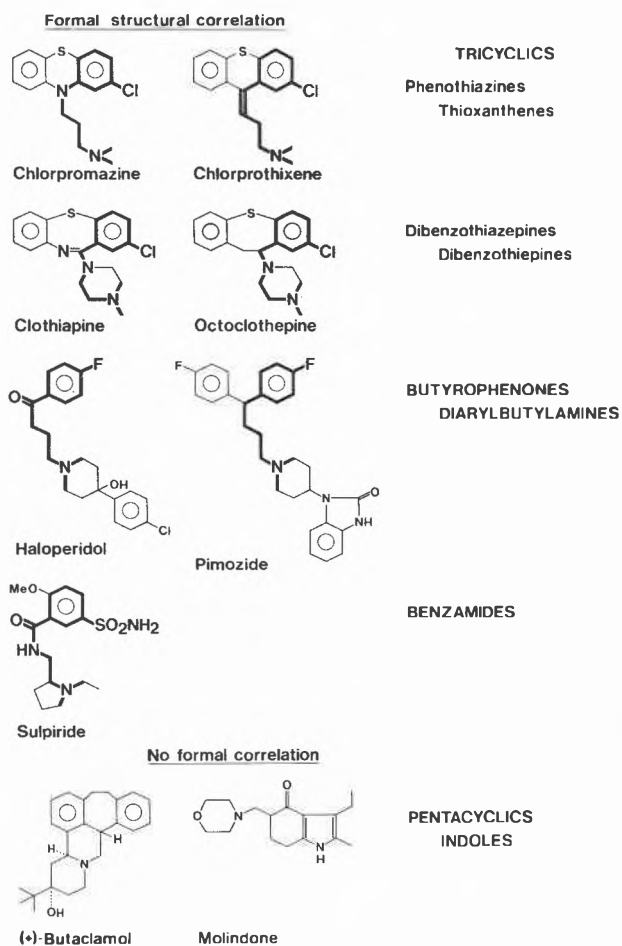


Abb. 10: Formeln von medizinisch verwendeten Neuroleptika aus verschiedenen chemischen Klassen. Ausgezogen ist ein gemeinsames Strukturelement, das nach der früheren Ansicht [19] als essentiell für neuroleptische Wirkung betrachtet wurde. Dieses Strukturelement ist aber in den neueren Neuroleptika ((+)-Butaclamol, Molindon) nicht vorhanden.

(Abb. 10). Es wurde deshalb ein anderes Modell gesucht und zwar auf Basis einer formalen Ähnlichkeit zwischen den Neuroleptikamolekülen und der rezeptorkonformen Form von DA. Danach können, basierend auf der heutigen Kenntnis, die minimalen strukturellen und sterischen Anforderungen an ein Neuroleptikum folgendermassen zusammengefasst werden [18]:

- Vorliegen eines aromatischen Rings (wenn möglich substituiert)
- Distanz von 5–6 Å zwischen Zentrum des aromatischen Rings und einem N-Atom

- Position des «voluminösen» Teils des Moleküls rechts von einem Vektor, der vom Zentrum des aromatischen Rings gegen das N-Atom geht, wobei das Molekül so orientiert sein muss, dass das N-Atom unterhalb der Ebene des aromatischen Rings liegt
- Position eines eventuellen Substituenten links von diesem Vektor

Diese Anforderungen sind zwar notwendig, genügen aber nicht, damit eine Substanz neuroleptische Wirkungen aufweist. Andere strukturelle Charakteristika, wie die Natur des «voluminösen» Teils, des Substituenten am aromatischen Ring und der Seitenkette, beeinflussen die biologische Aktivität. Zur Zeit ist es nicht möglich, allgemeine Regeln mit Bezug auf diese Charakteristika aufzustellen. Solche zusätzlichen Elemente bestimmen möglicherweise unter anderem, ob eine Verbindung als DA-Rezeptoragonist oder -antagonist wirkt. Das «rezeptorkonforme» Modell eines Neuroleptikums ist also unvollständig, hat aber den Vorteil, für die meisten der zur Zeit bekannten Neuroleptika zu gelten.

### 6.2.3 Klinische Wirkung

Die klinische Wirkung der DA-Rezeptorantagonisten ist dadurch kompliziert, dass es mindestens vier verschiedene dopaminerge Systeme und wahrscheinlich verschiedenartige DA-Rezeptoren (z. B. inhibitorische und exzitatorische) im Gehirn gibt. Ferner wirken Neuroleptika direkt oder indirekt auch auf andere Transmittersysteme, z. B. auf noradrenerge, 5-hydroxytryptaminerge, acetylcholinerge und GABAerge. Die antipsychotische Wirkung der Neuroleptika in der Schizophrenie kommt möglicherweise zum Teil durch Beeinflussung des mesolimbischen oder mesocorticalen dopaminergen Systems zustande. Daneben rufen sie aber auch Störungen der extrapyramidalen Motorik hervor infolge Wirkung auf DA-Rezeptoren im nigrostriatalen System. Ferner verursachen Neuroleptika eine vermehrte Prolactin-Ausschüttung aus der Hypophyse, wahrscheinlich durch Blockierung von tubero-infundibulären DA-Rezeptoren. Die sedative Wirkung der Neuroleptika hängt möglicherweise mit ihrem Effekt auf noradrenerge Rezeptoren zusammen. Diese und andere Wirkungskomponenten, die bei den einzelnen Neuroleptika verschieden stark ausgeprägt sein können, bestimmen wahrscheinlich ihr klinisches Profil und ihre Nebenwirkungen.

## 7. Andere Angriffspunkte

Verschiedene Pharmaka, die in der Medizin wegen ihrer neuropsychotropen Wirkung verwendet werden, beeinflussen andere Rezeptoren und Transmittersysteme als die bisher erwähnten. So hängen gewisse zentrale Wirkungen (z. B. der anxiolytische Effekt) von adrenergen  $\beta$ -Blockern (Typ Propanolol) möglicherweise mit einer Blockierung cerebraler  $\beta$ -adrenerger Rezeptoren zusammen. Ferner wird ein GABA-Deri-

vat, Baclofen ( $\gamma$ -Amino- $\beta$ -(p-chlorphenyl)buttersäure), dessen Wirkungsmechanismus allerdings noch weiter abgeklärt werden muss, therapeutisch als Muskelrelaxans verwendet. Schlussendlich erzeugen die Benzodiazepine eine selektive Verstärkung der GABA-Wirkung in verschiedenen GABAergen Systemen, ohne selbst GABA-mimetisch zu sein [20].

## 8. Ausblick

In den letzten Jahren hat die Erforschung von anderen Transmittersystemen als den monoaminergen grosse Fortschritte gemacht. Es besteht z. B. heute gute Evidenz dafür, dass GABA im ZNS als prä- und/oder postsynaptischer inhibitorischer Neurotransmitter funktioniert. Bereits ist eine Affektion beim Menschen bekannt, die Chorea Huntington (eine Störung im Bereich der extrapyramidalen Motorik), bei der primär das GABA-System gestört zu sein scheint [21]. Die Entwicklung von Substanzen, welche auf GABAerge Transmittersysteme wirken (z. B. rezeptorwirksame Stoffe, Hemmer der GABA-Transaminase) hat bereits begonnen, und es ist zu hoffen, dass daraus weitere Pharmaka mit therapeutischer Wirkung hervorgehen werden.

Auch die Entdeckung von Bindungsstellen im Gehirn, für die gewisse Pharmaka, z. B. Opiate, eine hohe Affinität aufweisen (Opiat-Rezeptoren?) [22], sowie von cerebralen Polypeptiden mit möglicher Neurotransmitter- oder Neuromodulator-Wirkung ist für die Pharmaka-Forschung von Bedeutung. Kandidaten für Neurotransmitoren und/oder Modulatoren unter den Peptiden sind z. B. Substanz P, die hypothalamischen releasing Hormone, Endorphine resp. Enkephaline. Den opiatähnlich wirkenden Endorphinen oder Teilssequenzen davon (Enkephaline) wird eine mögliche Rolle in der Beeinflussung der Leitung nocizeptiver Reize, bei der Entwicklung von Toleranz und Sucht gegenüber Opiaten und in der Pathogenese der Schizophrenie zugesprochen. Das Studium solcher Peptide dürfte die Erforschung neuer Transmittersysteme und ihrer physiologischen und pathophysiologischen Bedeutung fördern und auch der Pharmaka-Forschung neue Impulse geben.

## 9. Zusammenfassung

Zahlreiche in der Medizin verwendete Neuropsychopharmaka beeinflussen die neurohumorale Transmission im Zentralnervensystem, speziell im Bereich der monoaminergen Systeme. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die hauptsächlichsten Angriffspunkte der hier besprochenen Pharmaka. Dabei wirken diese oft auf mehrere Transmittersysteme und auf andere als die in der Tabelle angegebenen Teilprozesse der neurohumoralen Transmission. Durch solche zusätzlichen Angriffspunkte werden wahrscheinlich z. T. die Nebenwirkungen der Neuropsychopharmaka bestimmt.

Angriffspunkt	Pharmaka
Synthese	L-Dopa Decarboxylasehemmer
Speicherung: Granulamembran Intraganulär	Reserpin und Verwandte Phenyl- und Indolyläthylamine Vorstufen falscher Transmitter
Enzymatische Inaktivierung	MAO-Hemmer
Wiederaufnahme	Tricyclische Antidepressiva
Rezeptoren	Agonisten: Apomorphin Ergolinderivate Antagonisten: Neuroleptika

Tabelle 1: Pharmaka und Pharmakaklassen mit ihren Hauptangriffspunkten im Bereich der monoaminergen Transmission: Zusammenfassung.

## Literaturverzeichnis

- 1 A. Pletscher, G. Bartholini, K. F. Gey und A. Jenni: Die biochemischen Grundlagen für die Behandlung des Parkinson-Syndroms mit L-Dopa. Schweiz. Med. Wochenschrift 100 (1970) 797-804.
- 2 G. Bartholini und A. Pletscher: Cerebral accumulation and metabolism of  $^{14}$ C-Dopa after selective inhibition of peripheral decarboxylase. J. Pharmac. exp. Ther. 161 (1968) 14-20.
- 3 A. Pletscher, M. Da Prada, K. H. Berneis, H. Steffen, B. Lütold und H. G. Weder: Molecular organisation of amine storage organelles of blood platelets and adrenal medulla. In: Advances in Cytopharmacology, vol. 2, pp. 257-264; eds. B. Ceccarelli, F. Clementi and J. Meldolesi: Raven Press, New York 1974.
- 4 M. Da Prada and A. Pletscher: Different localisation of reserpine and tyramine within the 5-hydroxytryptamine organelles of blood platelets. Experientia 25 (1969) 923-924.
- 5 M. Da Prada and A. Pletscher: Storage of exogenous monoamines and reserpine in 5-hydroxytryptamine organelles of blood platelets. Europ. J. Pharmac. 7 (1969) 45-48.
- 6 G. Taugner und W. Hasselbach: Über den Mechanismus der Catecholamin-Speicherung in den chromaffinen Granula des Nebennierenmarks. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Path. Pharmac. 255 (1966) 266-286.
- 7 K. H. Berneis, A. Pletscher and M. Da Prada: Phase separation in solutions of noradrenaline and adenosine triphosphate: influence of bivalent cations and drugs. Brit. J. Pharmac. 39 (1970) 382-389.
- 8 U. Stromberg, T. H. Svensson and B. Waldeck: On the mode of action of amantadine. J. Pharm. Pharmac. 22 (1970) 959-962.
- 9 A. Carlsson and M. Lindquist: In vivo decarboxylation of  $\alpha$ -methyl-dopa and  $\alpha$ -methyl metatyrosine. Acta Physiol. Scand. 54 (1962) 87-94.
- 10 A. Carlsson, H. Corrodi, K. Fuxe and T. Hökfelt: Effect of antidepressant drugs on the depletion of intraneuronal brain 5-hydroxytryptamine stores caused by 4-methyl- $\alpha$ -ethyl-metatyramine. Europ. J. Pharmacol. 5 (1969) 357-366.
- 11 D. S. Segal, R. Kuczenski and A. J. Mandell: Theoretical implications of drug-induced adaptive regulation for a biogenic amine hypothesis of affective disorder. Biol. Psychiat. 9 (1974) 147-159.
- 12 A. Pletscher, K. F. Gey and W. P. Burkard: Inhibitors of monoamine oxidase and decarboxylase of aromatic amino acids. In: Handbook of Experimental Pharmacology, vol. XIX, pp. 593-735; eds. O. Eichler and A. Farah: Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1965.

- 13 *N. M. Neff and H.-Y. T. Yang*: Another look at the monoamine oxidase and the monoamine oxidase inhibitor drugs. *Life Sci.* 14 (1974) 2061–2074.
- 14 *I. J. Kopin, J. E. Fischer, J. M. Musacchio, W. D. Horst and V. K. Weise*: False neurochemical transmitters and the mechanism of sympathetic blockade by monoamine oxidase inhibitors. *J. Pharmac. exp. Ther.* 147 (1965) 186–193.
- 15 *M. Trabucchi, D. L. Cheney, G. Racagni and E. Costa*: In vivo inhibition of striatal acetylcholine turnover by L-dopa, apomorphine and (+)-amphetamine. *Brain Res.* 85 (1975) 130–134.
- 16 *M. F. Giorgiueff, M. L. Le Floch, J. Glowinski and M. J. Beson*: Involvement of cholinergic presynaptic receptors of nicotinic and muscarinic types in the control of the spontaneous release of dopamine from striatal dopaminergic terminals in the rat. *J. Pharmac. exp. Ther.* 200 (1977) 534–544.
- 17 *L. L. Iversen, A. S. Horn and R. J. Miller*: Structure-activity relationships for agonist and antagonist drugs at pre- and postsynaptic dopamine receptor sites in brain. In: *Pre- and Postsynaptic Receptors*, pp. 207–243, eds. *E. Usdin and W. E. Bunney*. Marcel Dekker, New York 1975.
- 18 *A. Pletscher and E. Kyburz*: Neuroleptic drugs. Chemical versus biochemical classification. In: *Schizophrenia Today*, pp. 183–200; eds. *D. Kemali, G. Bartholini and D. Richter*: Pergamon, Oxford 1976.
- 19 *S. Fieldings and H. Lal*: Neuroleptics. Futura, New York 1974.
- 20 *W. Haefely, H. H. Keller, L. Pieri, P. Polc and R. Schaffner*: Interaction of minor tranquillizers with synaptic processes mediated by GABA. In: *Proceedings of the 10th C.I.N.P. Congress*. Pergamon, Oxford, in press.
- 21 *S. J. Enna, L. Z. Stern, G. J. Wastek and H. I. Yamamura*: Neurobiology and pharmacology of Huntington's disease. *Life Sci.* 20 (1977) 205–212.
- 22 *S. H. Snyder*: Opiate receptors and internal opiates. *Scientific American* 236, No. 3 (1977) 44–56.

## Kurze Mitteilungen

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

### Asymmetric Catalysis in the Cyclometallation Reaction \*

Vyatcheslav I. Sokolov \*\*, Ludmila L. Troitskaya

Institute of Organo-Element Compounds, Moscow, U.S.S.R.

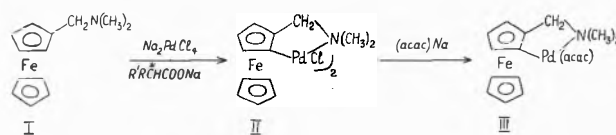
#### Abstract

The formation of optically active cyclopalladated products starting from dimethylaminomethylferrocene has been observed for the first time using the salts of optically active acids as basic catalysts. This seems to be a unique example for the non-intramolecular asymmetric induction of planar chirality. The maximum enantiomeric excess thus far obtained is nearly 12%.

The direct cyclometallation of benzylic tertiary amines with platinum(II) or palladium(II) salts has first been achieved in the presence of tertiary amines [1]. Yet this type of reaction failed with dimethylaminomethylferrocene I [2], but the desired chelated metallocycle is formed in the presence of sodium acetate as a basic catalyst [3]. This fact suggested the opportunity for asymmetric catalysis in the formation of the resulting planar chiral product if an optically active anion would be used.

Previously, we have studied the diastereoselectivity in the course of the cyclopalladation of the enantiomeric amines  $\text{Fc}-\overset{*}{\text{C}}\text{HR}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$  [4],  $\text{R}=\text{D}$  [5]. In the meantime, the planar chiral 2-chloropalladio-dimethylaminomethylferrocene II ( $\text{R}=\text{H}$ ) has been resolved through the diastereomers with  $\alpha$ -phenyl-ethyl-

amine [6], the optical rotation being so high as  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$   $400^\circ$  \*. Therefore one could hope to detect even a small extent of asymmetric induction in the products. In practice, it appeared more convenient to measure the optical rotation of the related acetylacetonate complex III which is more soluble and has smaller absorption in UV and the visible region.



The dimethylaminomethylferrocene I, when treated with  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  in methanol in the presence of an equimolar quantity of sodium salts of the representative enantiomeric carboxylic acids, afforded the optically active dimer II in good yield. II was transformed into complex III. The experimental data are shown in the Table. As can be seen, the sodium salts of the two enantiomers of a chiral acid (runs 5 and 6) induced the formation of products in which the enantiomers of opposite planar chirality prevail. The assignment of

\* Received December 12, 1977.

\*\* Dr. V. I. Sokolov, Institute of Organo-Element Compounds, Vavilova-Str. 28, Moscow 117312, U.S.S.R.

\* This is the maximum value experimentally achieved which has been taken as basis for the determination of the degree of asymmetric induction. The dimeric chloride II,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 400^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), afforded the acetylacetonate complex III,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 300^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) of the same optical purity.

Table 1: Enantioselective Synthesis of Planar Chiral Metallocomplexes II and III.

Run	Type of sodium salt used as chiral catalyst	Its absolute configuration	$[\alpha]_D^{20}$ of dimeric chloride II	$[\alpha]_D^{20}$ of acetyl-acetate III	Enantiomeric excess (%) *	Absolute configuration in excess
1	lactic acid	S (+)	**	- 7.6°	2.5	S <sub>p</sub>
2	lactic acid	S (+)	**	- 6.3°	2.1	S <sub>p</sub>
3	mandelic acid	R (-)	**	+ 17.4°	5.8	R <sub>p</sub>
4	mandelic acid	R (-)	**	+ 17.3°	5.8	R <sub>p</sub>
5	N-acetyl-L-valine	S (+)	**	+ 25.0°	8.3	R <sub>p</sub>
6	N-acetyl-D-valine	R (-)	- 30.0°	- 22.5°	7.5	S <sub>p</sub>
7	N-carbo-t-butoxy-L-proline	S (+)	- 40.1°	- 32.6°	10.8	S <sub>p</sub>
8	N-carbo-t-butoxy-L-proline	S (+)	- 47.0°	- 36.3°	12.0	S <sub>p</sub>

\* Calculated taking  $[\alpha]_D^{20} \pm 400^\circ$  for II and  $\pm 300^\circ$  for III as maximum rotations, see [7]. All rotations were taken in dichloromethane,  $c = 0.4$  for II and  $c = 4.15$  for III;  $c$  in g/100 ml,  $l = 1$  cm.

\*\* Not measured.

absolute configuration is made using previous results [4] confirmed by the X-ray study of (-)RS<sub>p</sub>-1-(1'-dimethylaminoethyl)-2-palladio (acetylacetonate) ferrocene [8].

The present results indicate unambiguously that the acid anion is directly involved in the cyclopalladation reaction (on the stage of either diastereomeric transition states or diastereomeric intermediates). To our knowledge, this is the first example of the introduction of planar chirality into an achiral molecule in enantioselective way. Work is now in progress to achieve a higher enantiomeric excess.

### Experimental

The general procedure for cyclopalladation of dimethylamino-methylferrocene in the presence of salts of optically active acids. To the stirred mixture of 0.3 g (1 mMol) of Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, 0.040 g of NaOH and 0.160 g of (-)N-acetyl-D-valine (or 0.180 g of solid sodium salt of N-acetyl-D-valine) in 5 ml of methanol was added 0.24 g (1 mMol) of I in 3 ml of methanol. After 2 hrs the chloride complex II was filtered, washed with methanol and dried.

Yield: 0.280 g, 70% (generally 60–80%). This product was dissolved in benzene and treated with 0.25 g of sodium acetyl-acetate in 3 ml of methanol. The colour turned immediately from red to yellow. The solvent was evaporated and the residue extracted with pentane to give complex III: m.p. 123–124° (from pentane),  $[\alpha]_D^{20} -22.5^\circ$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 4$ ). Found: % C 48.25; H 5.13. C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>FeNO<sub>2</sub>Pd requires % C 48.29; H 5.18.

### References

- 1 A. C. Cope and E. C. Friedrich: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 909.
- 2 E. B. Moynahan, F. D. Popp and W. F. Werneke: J. Organometal. Chem. 19 (1969) 229.
- 3 J. C. Gaunt and B. L. Shaw: J. Organometal. Chem. 102 (1975) 511.
- 4 V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya and O. A. Reutov: J. Organometal. Chem. 133 (1977) C 28.
- 5 L. L. Troitskaya, V. I. Sokolov and O. A. Reutov: Doklady AN SSSR 236 (1977) 1150.
- 6 L. L. Troitskaya and V. I. Sokolov: Abstracts of the 7th International Conference on Organometallic Chemistry (1975) p. 249, Venice, Italy.
- 7 Submitted to Izv. AN SSSR.

## Vortragsreferate

### Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

3. November 1977

Dr. G. Spach (Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS avenue de la Recherche Scientifique, 45045 Orléans Cédex, France)

#### Alternating Poly (D-L peptides): Conformations and their Biological Significance

The aim in studying alternating poly (D-L peptides) is to shed light at the molecular level on the ion transduction properties of Gramicidin A, a natural linear pentadecapeptide which possesses antibiotic activity. Gramicidin A is well known by its ability to induce the formation of single channels into artificial bilayers, which become permeable to alkaline ions when doped with the peptide.

Examination of the chemical formula of Gramicidin A HCO-Val-Gly-Ala-D Leu-Ala-D Val-Val-D Val-(Trp-D Leu)<sub>3</sub>-Trp-NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH reveals that its sequence is characterized by a regular alternation of residues belonging to the L and D configurations (with the exception of a non chiral Gly instead

of a D residue). Another striking feature is the highly hydrophobic character of most residues. Finally the C-terminal half consists of a repeated dipeptide unit (L Trp-D Leu).

Gramicidin A can take a great number of conformations, which are still unknown or at best hypothetical. Also very little is known about the molecular mechanism of ion transport. In order to get an insight into these questions, we have chosen to study high molecular weight molecular models of the antibiotic, to which the fiber science technics (X-Rays and electron diffraction, polarized infrared spectroscopy) can be applied.

The synthesis of these models was achieved through a racemization free procedure, founded upon the polymerization of the corresponding 2-hydroxyphenylester tetrapeptide [1].

Poly(benzyl D-L glutamate) was selected as a preliminary model; its study revealed besides a distorted  $\alpha$ -helix the existence of six original structures, all characterized by a dipeptide repeating unit, with two sets of  $\varphi$  and  $\psi$  angles. One is a sheet structure [2] with probably no great interest for the question under study. The others are channeled helices, either single

stranded ( $\pi_{DL}^{4.4}$ ) [3,4] or antiparallel double stranded ( $\pi\pi_{DL}^{5.6}$ ,  $\pi\pi_{DL}^{7.2}$ ,  $\pi\pi_{DL}^{9.0}$  and  $\pi\pi_{DL}^{10.8}$ \*) [5,6] with increasing inner core sizes, the diameter of which can reach ten Angstroms. Their geometry depends on the solvent used, which most probably can nest into the channel [7]. These structures are highly specific of the syndiotactic sequence of L and D residues.

Conformational energy analysis [8] has allowed the refinement of the structures and shown that they differ each other with less than 1 kcal/mole of residue. Structural variants have been found during the calculation, albeit not experimentally; they are conceptually reminiscent of the variants ( $A_1$  and  $A_2$ ) of valinomycin. It was also pointed out that in the double stranded helices family, the antiparallel ones were more stable than the parallel.

Solution studies were run with the aim of proving the existence of these structures in non polar solvents and of following their transconformation induced by diverse parameters. Each structure was correlated with a set of spectroscopic characteristics (infrared, circular dichroism, NMR) [9-13], in order to compare them with those of Gramicidin A. This task gave non conclusive results, as it allowed to reject certain conformations for Gramicidin A, rather to prove the existence of a given structure [7,11].

Studies of other alternating poly (D-L peptides) have revealed the great importance of the side chains in the building up of these specific structures. For instance poly (D-L Ala) and poly (D Trp-L Leu) do not appear apparently under any of the structures so far described for poly (benzyl D-L glutamate) [14].

All these synthetic models have been tested for their ion transport properties which are shown by certain samples [15]. However it remains still to correlate the structures of the polypeptides to that ability.

Summarized by the author

#### Literature

- 1 A. Caille, F. Heitz and G. Spach: Use of 2-hydroxyphenyl esters for a racemization free synthesis of alternating diastereoisomeric poly ( $\gamma$ -benzyl-glutamate)s, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I (1974) 1621-1625.
- 2 B. Lotz, F. Heitz et G. Spach: Structure à feuillets du poly-DL-glutamate de benzyle alterné, C. R. Acad. Sci. Paris 276 C (1973) 1715-1718.
- 3 G. Spach et F. Heitz: Sur deux formes hélicoïdales du poly-DL-glutamate de benzyle alterné, C. R. Acad. Sci. Paris, 276 C (1973), 1373-1375.
- 4 F. Heitz, B. Lotz et G. Spach:  $\alpha_{DL}$  and  $\pi_{DL}$  helices of alternating poly- ( $\gamma$ -benzyl-DL-glutamate), J. Mol. Biol. 92 (1975) 1-23.
- 5 F. Heitz, B. Lotz et G. Spach: Sur les conformations en double hélice du poly (DL-glutamate de benzyle) alterné, C. R. Acad. Sci. Paris, 280 (1975) 1509-1511.
- 6 B. Lotz, F. Colonna-Cesari, F. Heitz et G. Spach: A family of double helices of alternating poly ( $\gamma$ -benzyl-DL-glutamate), a stereochemical model for Gramicidin A, J. Mol. Biol. 106 (1976) 915-942.
- 7 B. Lotz, F. Heitz et G. Spach: Structures of poly (DL-peptides) First Cleveland Symposium on Macromolecules, Elsevier Scient. Publ. Co (1977) 39-59.
- 8 F. Colonna-Cesari, S. Premilat, F. Heitz, G. Spach et B. Lotz: Helical structures of poly (DL-peptides), a conformational energy analysis, Macromolecules, 10 (1977) 1284-1288.
- 9 F. Heitz et G. Spach:  $\alpha$  and  $\pi_{DL}$  helical states of alternating poly ( $\gamma$ -benzyl-DL-glutamate) in solution, Macromolecules, 8 (1975) 740-745.
- 10 F. Heitz, P. D. Cary et C. Crane-Robinson: High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance studies at 270 MHz of alternating and random poly (benzyl-DL-glutamates), Macromolecules, 8 (1975) 745-750.
- 11 F. Heitz et G. Spach: Structural properties of double-stranded helical poly ( $\gamma$ -benzyl-DL-glutamate) in solution. Comparison with some solution properties of linear Gramicidin, Macromolecules, 10 (1977) 520-526.
- 12 F. Heitz, P. D. Cary and C. Crane-Robinson: High Resolution NMR studies at 270 MHz of alternating poly (benzyl-DL-glutamate) in double stranded helical conformations, Macromolecules, 10 (1977) 526-529.
- 13 F. Heitz:  $^{13}C$  NMR spectroscopy of alternating poly (benzyl-DL-glutamate) in alpha and double helical conformations, Macromolecules, 10 (1977) 1289-1292.
- 14 F. Heitz, B. Lotz, F. Colonna-Cesari et G. Spach: Influence of the side chains on the conformation of alternating poly (DL-peptides), to be published.
- 15 D. A. Haydon, B. W. Urban, F. Heitz et G. Spach: Poly (D Trp-L Leu) and other poly (DL-peptides) as models for ionic transport properties of Gramicidin A, to be published.

#### Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

15. Dezember 1977

Prof. Dr. H. Meier und Dr. Wolfgang Albrecht, Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg, BRD

#### Neutronenradiographie: Grundlagen und Probleme

##### I.

Unter den zerstörungsfreien Werkstoffprüfverfahren nehmen strahlentechnische Methoden eine wichtige Stellung ein. Zum einen wird durch die Röntgen- und Gammastrahlung der Nachweis makroskopischer Anomalien in wichtigen technischen Werkstoffen möglich. Zum anderen führt das von der Röntgen- und Gammastrahlung abweichende Absorptionsverhalten der Neutronenstrahlung an die Lösung spezieller Prüfprobleme der Kunststoff-, Reaktor- und Raketentechnik heran, die röntgen- oder gammastrahlendigraphisch nicht geklärt werden können.

Die Problematik der für die Untersuchungen verwendbaren Neutronenquellen (Kernreaktoren, Beschleuniger und radioaktive, über Kernreaktionen - z. B. über  $\alpha, n$ -Reaktionen - Neutronen produzierende Quellen) schränkte den Einsatz der Neutronographie trotz der schon in den dreissiger Jahren erkannten vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten bisher aber stark ein. Es lag deshalb nahe, mit den aus Abfall-Lösungen von Wiederaufarbeitungsanlagen bestrahlter Brennelemente heute zunehmend verfügbaren  $^{252}Cf$ -Quellen, die durch hohe Neutronenintensitäten ( $2,3 \cdot 10^9$  n/sec mg) und ein günstiges  $\gamma/n$ -Verhältnis gekennzeichnet sind, den Ausbau der Neutronographie zu einer allgemeinen Prüftechnik anzustreben. Insbesondere wurde dabei versucht, durch Optimierung der aus Bestrahlungseinheit und Neutronen-Bildwandlereinheit bestehenden Neutronographieanlagen Voraussetzungen für die Entwicklung einer mit schwachen  $^{252}Cf$ -Quellen arbeitenden Einrichtung zu schaffen.

##### II.

In den mit  $^{252}Cf$  ausgestatteten Bestrahlungseinheiten neutronenradiographischer Anlagen lassen sich bis zur Bildebene Verluste des Neutronenflusses bis in die Grössenordnung von  $10^5$ - $10^6$  nicht vermeiden. Die mit einer Energie von durchschnittlich  $W_n \approx 2,3$  MeV von der Quelle emittierten Neutronen sind nämlich zunächst in einem Paraffin-Moderator zu thermalisieren, d. h. auf eine Energie von  $W_n \approx 0,01 - 0,3$  eV zu bringen, dann mit einem Cadmium-Kollimator aus dem Moderator herauszuführen und gleichzeitig zum Erhalt von Neutronenbildern guter Auflösung zu fokussieren.

Durch einen gegenläufigen Einfluss der Kollimatordimensionen, d. h. der Eintrittsöffnung  $D$  und der Kollimatorlänge  $L$

- auf den in der Bildebene erreichbaren Neutronenfluss  $\Phi$  [n/cm<sup>2</sup> sec]

\* The superscript indicates the number of residues per turn.

$$\Phi = \frac{1}{16} \left(\frac{D}{L}\right)^2 \Phi_0 \quad (1)$$

( $\Phi_0$  = Neutronenfluss am Kollimatoreingang)

– auf die geometrische Unschärfe  $U_g$

$$U_g = L_D \left(\frac{D}{L}\right) \quad (2)$$

( $L_D$  = Objekt-Detektor-Abstand)

– und auf den radiographisch erreichbaren Bildkontrast  $\Delta S$

$$\Delta S = 0,434 \cdot G \cdot (\Sigma_D - \Sigma) \cdot d \cdot \left(\frac{N_D}{N_D + N_S}\right) \approx k \cdot \left(\frac{D}{L}\right) \quad (3)$$

( $G$  = Kontrastfaktor;  $\Sigma_D, \Sigma$  = Wirkungsquerschnitt für Defekt bzw. Objekt [ $\text{cm}^{-1}$ ];  $d$  = Dicke des Defekts [ $\text{cm}$ ]  $N_D, N_S$  = integraler Neutronenfluss bzw. Störstrahlung [ $\text{n}/\text{cm}^2$ ])

werden der Konstruktion des Kollimators dabei bestimmte Grenzen gesetzt. Beispielsweise kann durch Herabsetzung der Kollimatorlänge  $L$  nur auf Kosten der Bildqualität die Neutronenflussdichte in der Bildebene erhöht werden.

Für eine  $200 \mu\text{g } ^{252}\text{Cf}$ -Quelle ( $107 \text{ mCi} \triangleq 4,6 \cdot 10^8 \text{ n/sec}$ ) erwies sich im Hinblick auf Bildqualität und Bestrahlungsempfindlichkeit eine mit einem 1:20 Kollimator ( $D = 25,4 \text{ mm}$ ;  $L = 510 \text{ mm}$ ) ausgestattete Bestrahlungseinheit als optimale Lösung: Mit dieser Einheit steht in der Bildebene für die neutronenradiographische Materialprüfung eine Neutronenflussdichte von  $\Phi = 470 \text{ [n/cm}^2 \text{ sec]}$  zur Verfügung.

### III.

Zur Sichtbarmachung von Neutronenbildern sind in den Neutronen-Bildwandlereinheiten zwei Vorgänge aufeinander abzustimmen:

1. Zum einen müssen die nach dem Objekt vorhandenen Neutronen-Strahlenreliefs mit Hilfe geeigneter Konvertersysteme – z. B. mit  $^6\text{LiF}$  versetzten  $\text{ZnS(Ag)}$  Szintillatoren, Gadolinium- und Dysprosiumfolien oder mit  $^{235}\text{U}$  angereicherten Uranschlacken – in entsprechende Reliefs aus Photonen, Gammaquanten, Betateilchen oder energiereiche Spaltprodukte umgewandelt werden.

2. Zum anderen müssen die von Neutronenkonvertern emittierten Photonen oder Teilchen mit Hilfe einer geeigneten Bildtechnik sichtbar gemacht werden, wozu photographische Filme, Festkörperdetektoren (Makrofol E u. a.), optische Bildverstärker und Fernsehaufnahmeröhren Anwendung finden können.

Für die Niederfluss-Neutrographie lassen sich Neutronen-Bildwandlereinheiten einsetzen, die eine Summierung der auf Photonen etc. zurückgehenden Wirkungen erlauben, solange das Reziprozitätsgesetz  $\Phi \cdot t = \text{const}$  gültig bleibt und die Bestrahlungszeit infolge einer geringen Neutronenempfindlichkeit des Systems nicht zu lange wird.

Beispielsweise konnten in der  $^{252}\text{Cf}$  Low-Level Bestrahlungsanlage mit einem Gadolinium/Structurix D7- bzw. mit einem  $^6\text{LiF}$  Szintillator NE 426/HP 4 Film-System ab Bestrahlungszeiten von 90 min bzw. 2,5 min Neurographien erhalten werden. Aufnahmen an Modellsystemen lassen dabei u. a. Anwendungsmöglichkeiten bei der Auffindung von Korrosionserscheinungen und Rissbildungen (bis 0,1 mm) abgedeckter Werkstücke, bei Prüfung spezieller Füllungen oder bei Untersuchungen an Wasserstoffspeichern erkennen.

Mit Hilfe einer, u. a. aus einem  $^6\text{LiF-ZnS(Ag)}$  Konverter, einem dreistufigen Bildverstärker und einer speichernden SEC-Vidicon-Kamera bestehenden elektronischen Neutronen-Bildwandlereinheit konnte ausserdem die Niederfluss-Neutrographie in den Sekundenbereich verschoben werden: Die Neutronenbilder wurden trotz der niedrigen Neutronenflussdichte von  $470 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$  bereits ab einer Speicherzeit von 10–20 sec am Fernsehmonitor sichtbar, so dass die SEC-Bildwandlertechnik die zur Zeit schnellste Methode der Niederfluss-Neutrographie bildet.

### IV.

Im weiteren Arbeiten muss – neben systematischen Untersuchungen über die mit dem SEC-Verfahren erreichbaren neutrographischen Kenndaten (Kontrast, Auflösung, minimal nachweisbare Defektdicke usw.) – vor allem geprüft werden, wie das im SEC-Vidicon gespeicherte Neurogramm durch Abruf unverändert auf einen Monitor übertragen und zur eingehenden Kontrolle längere Zeit erhalten bleiben kann. Autoreferat

## Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne

22. Februar 1978

Professor *Federico Arcamone* (Farmitalia, Ric. Chimica, Viale E. Bezzi 24, 20146 Milano, Italia)

### Synthesis of Antitumor Anthracycline Glycosides Related to Adriamycin

The antitumour anthracyclines are the two antibiotics daunomycin (synonym daunorubicin) and adriamycin (synonym doxorubicin), and their biologically active derivatives or analogues. Both compounds are established clinically useful agents for the treatment of human cancer and are considered to act through an interference with deoxyribonucleic acid (DNA) synthesis and function. Tumours responding to adriamycin include breast adenocarcinoma, soft tissues and bone sarcomas, advanced osteosarcoma, Hodgkin's disease, lymphosarcoma, bladder adenocarcinoma, thyroid carcinoma, pediatric solid tumours, acute leukemias, and bronchogenic carcinoma. Toxic side-effects of adriamycin therapy such as myelosuppression, stomatitis, gastrointestinal disturbances, and cardiomyopathy, although controlled with proper treatment schedules and dose limitations, have stimulated the search of new analogues with more favourable pharmacological properties. Daunomycin and adriamycin are extensively metabolized *in vivo*, the main biochemical reactions involved being the reduction of the side chain carbonyl and the reductive fission of the glycoside bond.

The identification of DNA as the main target of anthracyclines in the cells is also supported by *in vitro* studies demonstrating the formation of a stable intercalation complex between the anthracyclines and the DNA double helix. Damage or impairment of the template function of the biopolymer are considered responsible for the interference with DNA replication and transcription, the latter leading to inhibition of protein synthesis and cell function. Ultimate result of the said phenomena would be the inhibition of cell division. However other biological macromolecules show the ability to form complexes with adriamycin. They include acidic phospholipids, mucopolysaccharides, and proteins.

As a result of a programme directed to the chemical synthesis of new analogues a number of daunomycin and adriamycin related glycosides are now available. The new compounds belong to different classes: N-acyl derivatives, compounds showing modification at the C-9 side chain, new glycosides containing amino-sugars related to daunosamine, compounds with different substitutions in the aromatic D ring, 7 (R), 9 (R) stereoisomers, and  $\beta$ -glycosides. The synthetic routes to the new compounds involve chemical derivatization of daunomycin, synthesis of carbohydrate derivatives and glycosidation studies, total synthesis of new anthracyclines.

Chemical derivatization of daunomycin has been carried out at the amino and at the side-chain carbonyl functions as well as by nucleophilic displacement of the halogen in 14-bromodaunomycin. The L-arabino analogue of daunosamine (acosamine) and 4-deoxydaunosamine are prepared starting from daunosamine itself. Access to the other daunosamine related aminosugar derivatives has been provided through intermediates already known in the D-series and obtained starting from L-arabinose and L-glucose. For the synthesis of the glycoside linkage, in

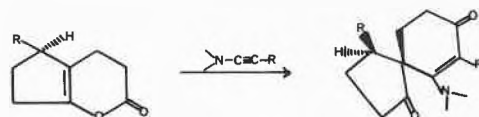
addition to a Koenigs-Knorr type reaction, also the coupling of the aglycone with the protected glycosyl halide in the presence of silver triflate and the acid catalyzed addition of the aglycone to a hex-1-enopyranose derivative have been used and shown to be stereochemically satisfactory. The total synthesis of new aglycones has been carried out by a Friedel and Crafts acylation of optically active 2-acetyl-5,8-dimethoxy-2-hydroxytetralin with a phthalic acid derivative followed by ring closure to afford the tetracyclic system of the anthracyclones, and subsequent introduction of the C-7 hydroxyl group.

The antitumour efficacy of the new analogues has been studied in mice bearing experimental tumours. Derivatives at the amine function exhibit a weaker antitumour activity than the parent antibiotics, and so do the C-13 carbonyl derivatives and the 14-aminodaunomycins, while the activity is retained in the 13-dihydroderivatives and in the C-14 adriamycin esters. Sugar modifications also diminish the biological potency of the compounds with the noticeable exception of those concerning C-4'. In fact improved efficacy was shown by 4'-epi and by 4'-deoxyadriamycin. Modification of substitution on ring D gave interesting results as, for instance, substitution of the C-4 methoxyl with an hydrogen atom afforded new derivatives with enhanced potency with respect to the parent drugs. Modification of aglycone stereochemistry and of glycoside configuration appeared unfavourable to the expression of biological activity.

Summarized by the author

We have further shown that there is a very high selectivity toward axial formation of the bond marked by an arrow in **1**. It is possible to take advantage of this fact in a conformationally defined system and therefore to control simultaneously three asymmetric centers. This will be illustrated by a synthesis of indole alkaloids of the Antirrhine type.

A different use of ynamines in the control of regio and stereochemistry is illustrated by the construction of bicyclic spiro-systems such as that of the acoradienes sesquiterpenes, *via* their acylation by enol-lactones:



Summarized by the author

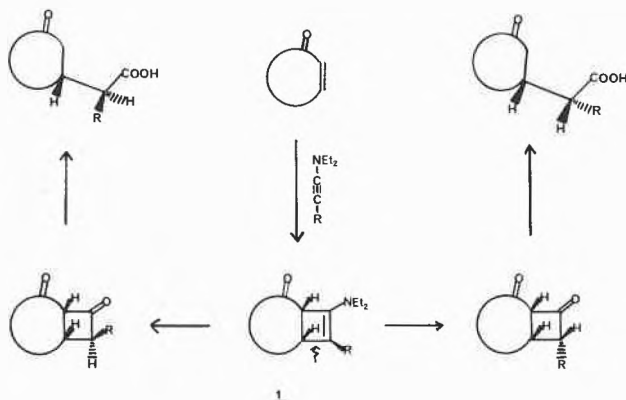
### Basler Chemische Gesellschaft

23. Februar 1978

Prof. Dr. *Jacqueline Ficini* (Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, Université Pierre et Marie Curie, 8, rue Cuvier, 75005 Paris/France)

#### Recent Results in Regio- and Stereoselective Syntheses of Natural Compounds

We introduced some time ago a versatile method for the control of an exocyclic center adjacent to a five or a six membered ring. The general principle is illustrated in:



### Berner Chemische Gesellschaft

25. Januar 1978

PD Dr. *H. U. Güdel* (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern)

#### Chemie zwischen Molekül und Festkörper

Die heutige Chemiker-Ausbildung ist gekennzeichnet durch eine sehr starke Betonung molekularer Konzepte. Das hat zur Folge, dass derjenige, welcher mit seiner Forschung im Grenzgebiet zwischen Koordinationschemie und Festkörperphysik liegt, vorerst einige Sprachschwierigkeiten zu bewältigen hat. Eine weitere Konsequenz ist häufig die «Flucht» des Chemikers vor den «komplizierten» Festkörpern zu «einfacheren» molekularen Modellverbindungen.

Zum Studium der physikalischen Grundlagen magnetischer Phänomene in elektrischen Isolatoren können als molekulare Modellverbindungen zwei- und mehrkernige Komplexe paramagnetischer Übergangsmetallionen eingesetzt werden. Durch Kombination verschiedener spektroskopischer Methoden gelang man zu Aussagen über: i) Austauschwechselwirkungen im elektronischen Grundzustand und in angeregten elektronischen Zuständen, ii) Mechanismen der Lichtabsorption und Lichtstreuung durch austauschgekoppelte Systeme. Inelastische Neutronenstreuung dient als wertvolle Ergänzung zu den optisch spektroskopischen Methoden. Zur Zeit stehen Fragen nach dem Zusammenhang zwischen strukturellen und magnetischen Eigenschaften, nach der Temperaturabhängigkeit der Austauschwechselwirkungen im Vordergrund unseres Interesses. Dass die an zwei- und mehrkernigen Komplexen gewonnenen Erkenntnisse zu einem besseren Verständnis der Verhältnisse in ein-, zwei- und dreidimensionalen magnetischen Materialien führen können, kommt in den folgenden Tatsachen zum Ausdruck: Die dominante Wechselwirkung in einem ferro- oder antiferromagnetischen Isolator ist diejenige zwischen nächsten Nachbarn im Kristallgitter. Die Wechselwirkungen zwischen weiter entfernten magnetischen Zentren können in erster Näherung vernachlässigt werden. Diese Situation kann daher durch einen zweiatomigen Komplex recht gut simuliert werden.

Autoreferat



7. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie gleichzeitig mit der Internationalen Fachmesse für Oberflächenbehandlung, *Surface 78*

5. Schweizerisches Treffen für Chemie (Vortragsveranstaltung)

12. bis 16. September 1978 in Basel

# Praxis, Technik

## Umweltprobleme in der chemischen Industrie

### Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Wir publizieren an dieser Stelle die Referate, die am 4. Februar 1978 in der Ingenieurschule beider Basel in Muttenz gehalten wurden.

## Chemische Industrie, Arbeitsplätze, Umweltschutzmassnahmen



Paul Manz\*, Regierungsrat

### Die chemische Industrie in der Region Basel

Die Region Basel stellt nicht nur für unser Land, sondern weltweit einen Schwerpunkt für die chemische Industrie dar. Sie ist führend verantwortlich für die grosse Zahl von Arbeitsplätzen und für das hohe Bruttozialprodukt in der Nordwestecke des Landes. Chemische Industrie und Prosperität stehen im engen Zusammenhang. Nicht nur für Schweizer, sondern auch für Tausende von Grenzgängern und niedergelassenen Ausländern.

Zuerst vor allem in der Stadt angesiedelt, dehnten sich die chemischen Werke im Laufe der Zeit im Kanton Basel-Landschaft und im Fricktal aus.

Hier einige Stationen: 1874 gründete Eduard Siegwart in der Schweizerhalle das «Tinteli», die heutige chemische Fabrik Dr. Finckh & Co AG. Ins Jahr 1889 fällt die erste Bilanz der Chemischen Fabrik Schweizerhall AG. 1906 geht aus einem kleinen Betrieb die Fa. Rohner AG, Pratteln hervor. 1917 wird die Säurefabrik gegründet. 1937 errichtet die J.R. Geigy AG ein Werk in Schweizerhalle (heute der grösste Betrieb in BL überhaupt), und 1946 entsteht auf dem ehemaligen

Rothausgut das Werk Muttenz der Sandoz AG, Basel. Allein in den Gemeinden Muttenz und Pratteln stellt die chemische Industrie über 6000 Arbeitsplätze zur Verfügung. Insgesamt verschafft die chemische und pharmazeutische Industrie in der Region Basel zehntausenden von Mitbürgerinnen und Mitbürgern ihr Auskommen.

### Die Ressourcen der chemischen Industrie

Es war unvermeidlich, dass sich in einem Wirtschaftszweig, der mit Tausenden von Stoffen, Zwischenprodukten und Endprodukten, teils hochgiftiger Natur, beschäftigt ist, Probleme des Umweltschutzes in potenziert Form zu lösen waren und noch sind. Dabei geht es vor allem um drei Gebiete

- die Hygiene und Sicherheit am Arbeitsplatz,
- den Schutz der Gewässer,
- die Lufthygiene.

In den klassischen Lehrbüchern über die Wirtschaftstheorien zu Beginn dieses Jahrhunderts zählte man Luft, Licht, Wasser, Holz der Urwälder zu den sogenannten «freien Gütern». Diese seien in einer beliebig grossen Menge vorhanden und reichen zur Aneignung und zum Verbrauch für die praktischen Bedürfnisse des Menschen stets aus. Die Natur sei in der Lage, der wachsenden Menschheit mit ihren sich steigernden Ansprüchen die benötigten Ressourcen zu liefern und die Abfallprodukte aufzunehmen. Endlich könnten «die freien Güter nicht verbraucht werden, da der Mensch ihre Quantität nicht zu vermindern im Stande ist» (!) (H. Pesch, Lehrbuch der Nationalökonomie, 1905).

In einem bitteren und kostspieligen Lernprozess, welcher seine Fortsetzung nimmt, müssen wir heute die Begrenztheit unserer Ressourcen erkennen und die Zerstörungserscheinungen in unserer Umwelt zu Gesicht bekommen. Inzwischen ist klar geworden, dass es auf die Dauer keine Ökonomie ohne Ökologie geben kann, wobei der Satz freilich auch umkehrbar ist.

\*Paul Manz, Regierungsrat, Liestal, Vorsteher der Direktion des Innern und der Sanitätsdirektion Baselland.

### Der Umweltschutz

Gerade die chemische Industrie hat in den letzten Jahrzehnten auf dem Gebiet des Umweltschutzes ihre Verantwortung wahrgenommen und die Herausforderung angenommen. Ungeheure Investitionen sind zum Schutze der Umwelt erfolgt und noch im Gange. Nach aussen hin sind freilich zunächst nur die Kläranlagen in Kaisten AG und in Pratteln BL und die noch fehlende in Basel augenfällig. Die Kläranlagen stellen aber gewissermassen nur die Spitze des Eisberges dar. Denn zuvor und Hand in Hand mussten umfassende innerbetriebliche Sanierungen durchgeführt werden (Trennung der Abwasser, Aufbereitungs- und Neutralisationsanlagen). Gleichzeitig wurden in den Betrieben der Schweizerhalle umfangreiche lufthygienische Installationen vorgenommen, um die Geruchsbelästigungen zu beseitigen oder zu minimalisieren.

### Die Träger des Umweltschutzes

Zur Realisierung der gesetzlich verlangten Umweltschutzmassnahmen bedurfte es einer engen Zusammenarbeit zwischen den Firmen und den Behörden. Der Kanton Basel-Landschaft geht dabei in seiner Gesetzgebung konsequent vom Verursacherprinzip aus. Er überbindet der Industrie die Kosten für die Beseitigung der Abfälle und für die Massnahmen auf dem Gebiete des Gewässerschutzes und der Lufthygiene. Seit der Revision des Gewässerschutzgesetzes im Jahre 1971, welches die Reinigungskosten von Industrie- und Gewerbe als sog. «Sozialkosten» in die Betriebskosten internalisierte, ist der Wasserverbrauch zurückgegangen. Es gab Betriebe, welche den Wasserverbrauch um das 10fache reduzieren konnten. Bei der Abwasserreinigungsanlage ARA Rhein in Pratteln ging der Kanton noch einen Schritt weiter: Durch einen Vertrag hat der Kanton die Firmen Ciba-Geigy und Sandoz mit dem Bau und Betrieb der Kläranlage beauftragt, obwohl die Anlage Eigentum des Kantons ist. Für die Grosskläranlage in Basel-Stadt wurde eine Aktiengesellschaft PRO RHENO AG gegründet. Aktionäre sind ausser den Kantonen Basel-Stadt und Basel-Landschaft die chemischen Werke in Basel.

Es liegt auf der Hand, dass die Produktionskosten der Industrie durch die Umweltschutzmassnahmen erheblich belastet werden. Nur die Internalisierung dieser Kosten zwingt zu einer dauernden ökologischen Planung der Produktionsverfahren. Dabei gibt es freilich einen Wermutstropfen im Becher verantwortungsbewusster Umweltschutzabteilungen: die durch unterschiedliche Handhabung des Umweltschutzes resultierenden Wettbewerbsverzerrungen. Dabei liegt es weniger an den unterschiedlichen Gesetzen der verschiedenen Ländern, als am unterschiedlichen Vollzug der erforderlichen Massnahmen. Selbst innerhalb der Schweiz stellen wir in verschiedenen Branchen solche Divergenzen fest. Unter der Herrschaft des gleichen

Gewässerschutzgesetzes stossen wir auf unterschiedliche Handhabung im Vollzug durch die Kantone. So hatten wir in unserer Region einen Betrieb der Metallbranche, dessen Produktion durch 12% Umweltschutzkosten belastet war, welcher durch die sorglose Konkurrenz beinahe zur Aufgabe gebracht wurde. Ähnliche Beispiele sind aus der Papierindustrie bekannt.

### Die Massstäbe des Umweltschutzes

Auf eine besondere Regelung im Gewässerschutz zwischen dem Kanton und der chemischen Industrie möchte ich noch aufmerksam machen: Bei der Spezifikation der Kläranlage Pratteln wurde im Einvernehmen mit der Industrie für die Einleitung der gereinigten Abwasser in den Rhein eine absolute Restlastbegrenzung festgelegt. Obwohl diese Methode in einer Zeit des Wachstums festgelegt wurde, ist sie von grundsätzlicher Bedeutung. Die absolute Begrenzung der Restlast hat bei deren Überschreitung nämlich zur Folge, dass entweder die Reinigungsleistung der Kläranlage erhöht oder die Vorbelastung in den Betrieben verringert werden muss oder auf eine Produktionsausweitung verzichtet werden muss. Damit wird auch sichtbar, welcher enger Zusammenhang zwischen den ökologischen Grenzen und der Zahl der Arbeitsplätze bestehen kann. Wir stossen im Raum Basel bei der Belastung der Luft mit Schadstoffen und thermischer Pollution auf ähnliche Grenzen, wobei hier freilich der Verkehr und die privaten Haushalte ebenso stark wie die Industrie beteiligt sind.

### Ökologie und Ökonomie

Steht man nun in Zeiten wirtschaftlicher Schwäche und allenfalls vor der Gefahr, Arbeitsplätze aufgeben zu müssen, im Zielkonflikt zwischen ökologischen und ökonomischen Zielsetzungen, darf kurzfristig zugunsten der letzteren entschieden werden. Denn der Schutz von Luft, Wasser, Boden ist zwar unabdingbar für unsere Zukunft – man kann nur mit, nicht gegen die Natur leben oder überleben – aber doch mittelfristige Ziele. So werden denn auch ab und zu zu Recht Fristen erstreckt. Wir können auch im Umweltschutz keine grösseren Schritte machen als unsere Beine lang sind. Hundert kleine Schritte sind besser als ein grosser, der nie kommt.

Das für Ende Februar angekündigte neue Umweltschutzgesetz wird ein neuer Baustein sein zu Art. 24 septies der Bundesverfassung, welcher lautet:

«Der Bund erlässt Vorschriften über den Schutz des Menschen und seiner natürlichen Umwelt gegen schädliche oder lästige Einwirkungen. Er bekämpft insbesondere die Luftverunreinigung und den Lärm.»

Diesen Verfassungsartikel hat das Schweizer Volk am 6. Juni 1971 mit 1222931 Ja zu 96359 Nein angenommen. Die Marschroute ist klar abgesteckt. Aus den

bisherigen Erfahrungen geht indessen klar hervor, dass Umweltschutz nicht allein eine Frage der Gesetzgebung ist. Denn das «wie» sieht in jedem Betrieb wieder anders aus und verlangt die Mitarbeit des Betriebes. Er muss die Lösungen erarbeiten, vorschlagen, verwirklichen. Jeder Betrieb, jedes Schulhaus, jede Ver-

waltung, ja jeder Haushalt muss ein Umweltschutzkonzept haben und sich dafür verantwortlich wissen. Nur so gelingt es, die Anforderungen an die Wirtschaftlichkeit, die Leistungskraft einer Industrie und die Anforderungen an eine umweltfreundliche Produktion gleichzeitig zu fördern und zu erhalten.

## ARA-Rhein

### Kläranlage für Industrie- und Kommunalabwässer, Pratteln



P. Nägelin \*  
Ciba-Geigy AG, Schweizerhalle

#### 1. Organisation

Die ARA-Rhein stellt ein ausgezeichnetes Beispiel für die nützliche Zusammenarbeit zwischen Staat und Industrie dar, denn hier haben Chemiefirmen im Auftrag des Kantons Basel-Land eine Anlage zur Klärung kommunaler und industrieller Abwässer gebaut und betreiben diese unter der Oberaufsicht des Kantons. Ein Vertrag zwischen den Partnern *Ciba-Geigy* und *Sandoz* einerseits und dem Kanton Basel-Land andererseits regelt die Rechte, Pflichten und Verantwortlichkeiten.

Eine *Aufsichtskommission*, welche paritätisch mit je 4 Vertretern des Kantons und der Industrie besetzt ist und eine *Betriebskommission*, bestehend aus je 2 Vertretern von *Ciba-Geigy* und *Sandoz* tragen die Gesamtverantwortung für finanzielle, technische und organisatorische Belange der ARA-Rhein.

Die bald 3jährige Betriebsdauer hat gezeigt, dass sich die gewählte Betriebsform zum Vorteil aller Beteiligten entwickelte.

#### 2. Behördliche Auflagen

Die vom Kanton Basel-Land der ARA-Rhein gemachten Auflagen waren für die Schweiz neu. So wurde als limitierender Faktor für den Ablauf nicht Restkonzentrationen, sondern Restlasten festgelegt:

- Die abbaubare organische Last ( $BSB_5$ ) ist in der Anlage um 90% abzubauen. Die Restlast darf maximal 5 t  $BSB_5$ /Tag betragen.

\* P. Nägelin, dipl. Chem. HTL, Ciba-Geigy AG, Schweizerhalle, CH-4133 Pratteln

- Die totale organische Last (TOC) ist um 60% abzubauen.
- Bekannte biologisch nicht abbaubare Substanzen sind am Ort der Entstehung, d.h. in den Betrieben aus dem Abwasser zu entfernen.

Es besteht die Möglichkeit, dass die Behörden diese Einleitlimiten verschärfen, wenn die Wassergüte des Rheins dies erfordern sollte und neue Verfahren die technischen Voraussetzungen dazu schaffen würden.

#### 3. Konzept

In der ersten Planungsphase lagen nur geringe Erfahrungen mit der Reinigung von chemischen Abwässern vor. In der Folge wurden mittels umfassender Labor- und Pilotplant-Versuche die optimalen Reinigungsverfahren getestet. Dabei zeigte sich, dass:

- das konventionelle Belebtschlammverfahren bei der Reinigung von Chemieabwässern sowohl im Gemisch mit kommunalem Abwasser, als auch mit reinem Chemieabwasser gute Resultate ergibt,
- sich die Bakterien-Kulturen des Belebtschlammes rasch an Chemieabwasser adaptieren,
- die Chemieabwasser langsamer abgebaut werden und deshalb die Durchlaufzeiten in der ARA zu verlängern sind,
- es vorteilhaft ist, die Chemieabwässer in möglichst konzentrierter Form zur Reinigung zu bringen.

Daraus resultierte folgendes Konzept:

- An die ARA-Rhein sind die Gemeinden Pratteln, Augst und Kaiseraugst sowie die Firmen *Ciba-Geigy AG*, *Sandoz AG*, *STIA*, *Rohner* und die restlichen Firmen in Schweizerhalle anzuschliessen. Die Gesamtanlage wird für weitere Ausbau- und Folgestufen konzipiert.
- Getrennte Aufbereitung der Kommunal- und Industrie-Abwässer durch mechanische, biologische und chemische Verfahren.
- Gemeinsame Entwässerung und Verbrennung der Vorklär- und Überschussbelebtschlämme.
- Bau der Anlagen so, dass bei Trockenwetter die kommunale Anlage als zweite Reinigungsstufe für das Industrieabwasser eingesetzt werden kann.
- Die Industriefirmen teilen ihr Abwasserkanalnetz in

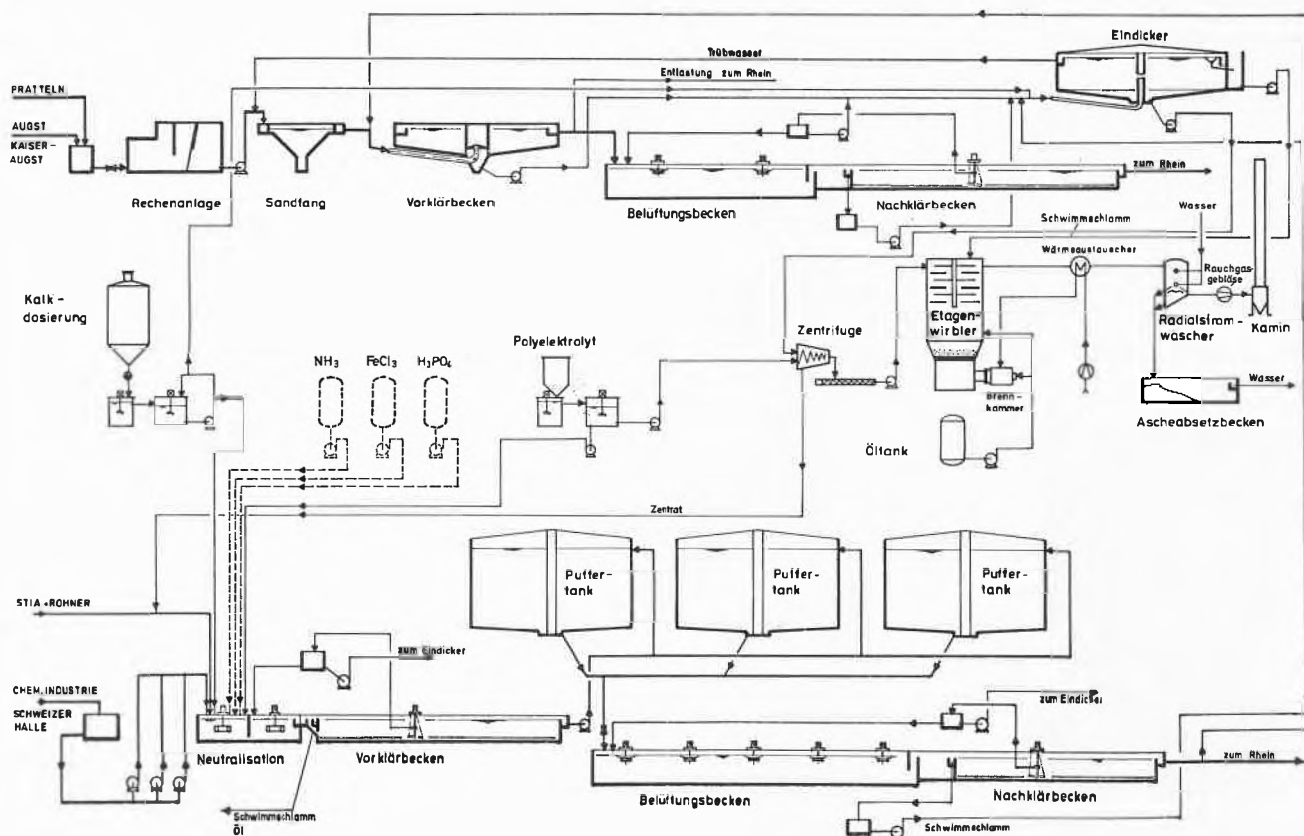


Abb. 1: Flussdiagramm der ARA-Rhein in Pratteln

zwei Systeme auf, nämlich eine Leitung für unverschmutzte Kühl- und Regenabwässer, welche direkt dem Vorfluter zugeführt werden können und einen Strang für chemisch verschmutzte Abwässer und Sanitärabwässer.

Die *Chemieabwässer* werden zunächst in zwei parallelen Strassen neutralisiert, vorgeklärt und dann in drei Puffertanks gepumpt. Die Kapazität der Tanks erlaubt, das während 5 Produktionstagen anfallende Industrieabwasser, gleichmässig über die ganze Woche

Das Abwasserkonzept im Industriegebiet Schweizerhalle bedingt, dass alle Schmutzabwässer in einem Pumpwerk gesammelt und von dort in Druckleitungen zur ca. 3 km entfernten ARA gepumpt werden. Die drei Druckleitungen sind in einem begehbaren Tunnel untergebracht, was ständige Kontrolle erlaubt und jegliche Gefährdung des Grundwassers ausschliesst.



Abb. 2: ARA-Rhein: Nachklärung mit Ablauf der Kommunal-Anlage.

**4. Beschreibung der Anlage**

Die *kommunalen Abwässer* werden von einem automatischen Rechen grob gereinigt und dann mittels Pumpen über Rohrleitungen zu zwei parallel betriebenen Rundsandfängen gefördert. Von dort aus fliesst das Abwasser im freien Gefälle weiter zum mechanischen Vorklärbecken, wo sich ein Teil der Schmutzstoffe durch Sedimentation abtrennt. In den beiden anschliessenden Belebungsbecken tragen vier Oberflächenbelüfter den zum biologischen Abbau erforderlichen Sauerstoff ein. Der Überlauf der Belebungsbecken wird in separaten Entgasungskammern entlüftet und in Längsbecken nachgeklärt, die mit Pendelschildräumern ausgerüstet sind. Das so gereinigte Abwasser gelangt via Tiefrohr in den Rhein.

verteilt, an die Biologie abzugeben. Die Industrie-Biologiestufe ist im Prinzip gleich ausgeführt wie diejenige für das kommunale Abwasser, nur ist sie grösser und hat total zwanzig Oberflächenbelüfter. Das gereinigte Abwasser kann entweder direkt dem Rhein

oder zu einer zweiten Behandlung der Kommunalstufe zugeleitet werden.

Die anfallenden Schlämme werden im Eindicker aufkonzentriert und mittels Zentrifugen bei gleichzeitiger Zugabe von organischen Flockungsmitteln entwässert. Der wässrige Zentrifugenüberlauf wird in die mechanische Vorklärung der Industrieanlage zurückgepumpt und erneut aufbereitet.

Der in der Zentrifuge abgetrennte Schlamm kommt in einen Etagenwirbler zur Verbrennung. Bei dieser Konstruktion handelt es sich um eine Kombination aus Etage- und Wirbelschicht-Ofen.

Die Trocknung des Schlammes geschieht im oberen Teil dieses Spezialofens, während die eigentliche Verbrennung bei 850°C in der Wirbelschicht erfolgt. Ein nachgeschalteter Wärmeaustauscher ermöglicht die Wiedergewinnung eines Teils der Abwärme. In einem Radialstromwäscher werden die Rauchgase gewaschen und die Asche abgeschieden. Über den Kamin gelangen die staubfreien Rauchgase in die Atmosphäre.

Im Absetzbecken wird die Asche abgetrennt und dann deponiert.



Abb. 3: ARA-Rhein: Kommunalabwasser-Zulauf zum Sandfang.

### 5. Betriebserfahrungen

Die Anlage funktioniert sehr gut. Seit Inbetriebnahme der ARA sind die behördlichen Auflagen bezüglich Elimination der Schmutzlast vollumfänglich erfüllt.



Abb. 4: ARA-Rhein: Kommunal-Anlage, Vorklärung.

In den beiden letzten Jahren war die Kläranlage jedoch nur zu ca. 50% ausgelastet, was noch beachtliche Reserven aufzeigt.

Die derzeitige jährliche Reinigungsleistung beträgt gesamthaft ca. 6,3 Mio m<sup>3</sup> Abwasser. Die dabei aufbereitete organische Schmutzlast ist 3200 t TOC oder 5200 t BSB<sub>5</sub>.

Gleichzeitig werden Säurelasten von ca. 3000 t neutralisiert.

Die durchschnittlichen Abbauwerte liegen sowohl für die Industrie als auch für die Kommunalanlage über den geforderten Werten.

	<i>Soll</i>	<i>Effektiv 1976/77</i>
TOC	60%	64%
BSB <sub>5</sub>	90%	91%

Ein Hauptproblem, das es zu lösen galt, waren die Geruchsemissionen. In einem ersten Schritt wurde die Industriebiologie mit Polyester-Hauben abgedeckt. Die Erfolge sind ermutigend. So ist auch vorgesehen, bei Bedarf nach dem Baukastenprinzip weitere Anlageteile abzudecken.

### 6. Kostenübersicht

#### Investitionen

	Fr.	Kanton Fr.	Industrie Fr.
Land	23,3 Mio		
Baukosten	27,7 Mio		
Anlagen	25,0 Mio		
	76,0 Mio	18,0 Mio	58,0 Mio
Druckleitungstunnel		-	21,0 Mio
Zuleitungskanäle (Kommunal)		11,0 Mio	-
		29,0 Mio	79,0 Mio

#### Betriebskosten

(ohne Kapitaldienst)		
Reinigungskosten gesamt	0,65 Mio p.a.	3,64 Mio p.a.
Kosten für Kommunalabwasser	0,20/m <sup>3</sup>	
Kosten für Industrieabwasser		1,20/m <sup>3</sup>

### 7. Ausblick

Der bisherige Erfolg mit der anspruchsvollen Reinigung der sehr unterschiedlichen Industrieabwässer war

nur möglich, weil die angeschlossenen Firmen ihre kritischen Abwässer an der Quelle vorbehandelten. Denn die Probleme der Schwermetall-, Fischtoxizität- und biologisch schwer abbaubaren Stoffe müssen am Entstehungsort der Abwässer gelöst werden.

## Die Kläranlage der Roche AG in Sisseln



A. Hofstetter \*  
Roche AG, Sisseln

### Einleitung

Ende 1976 wurde bei der Roche AG in Sisseln eine neue biologische Kläranlage in Betrieb genommen. Diese Anlage zeichnet sich durch einige interessante Besonderheiten aus.

So wurde zum Beispiel die biologische Reinigung in drei Stufen aufgeteilt, zur Bekämpfung von Geruchsemissionen wurde der grösste Teil der Anlage in geschlossener Bauweise erstellt und die Abluft wird gereinigt. Zum Schutz des Grundwassers wurden alle Becken und Leitungen derart ausgeführt, dass sie jederzeit allseitig visuell auf Leckagen geprüft werden können.

In der folgenden Orientierung, die sich in vier Teile gliedert, möchte ich zuerst das Werk vorstellen.

Anschliessend im zweiten Teil über Vorarbeiten und Randbedingungen bei der Planung berichten und im dritten Teil die Anlage erklären.

Im letzten Teil werde ich dann noch auf Termine, Kosten sowie Betriebsergebnisse und Erfahrungen im ersten Betriebsjahr 1977 eingehen.

## 2. Das Werk und die Abwassersituation

### 2.1 Das Werk

Anfangs der sechziger Jahre erwarb Roche in Sisseln, 35 km rheinaufwärts von Basel, ein Industrieareal von 850000 m<sup>2</sup>. 1965 wurde der erste Betrieb angefahren. Es handelte sich hier um einen Misch- und Konfek-

Innerbetriebliche Massnahmen und laufende verfahrenstechnische Bearbeitungen durch die angeschlossenen Chemiefirmen bilden deshalb die Voraussetzung zum optimalen Betrieb der ARA-Rhein.

tionierungsbetrieb, entsprechend stellten sich noch keine wesentlichen Abwasserprobleme.

Von 1967 bis 1970 wurde eine Anlage zur Herstellung von Vitamin A errichtet und in Betrieb genommen. 1972 wurde in einer weiteren Anlage die Fabrikation von Vitamin E aufgenommen.



Abb. 1: Eine Flugaufnahme des Werkes, wie es sich 1977 präsentierte.

### 2.2 Die Abwassersituation

Da das Werk ab grüner Wiese geplant wurde, konnten die Probleme der Wasserversorgung und -entsorgung von Anfang an konsequent und grosszügig konzipiert werden. Der Wasserversorgung dienen in einer eigenen Anlage aufbereitetes Flusswasser sowie Trinkwasser aus dem öffentlichen Netz.

Die anfallenden Abwässer werden heute in vier vollständig voneinander getrennten Kanalisationssystemen wie folgt abgeleitet:

- Kühl- und Dachabwasser: Rhein
- chemisch verschmutzte Abwässer: Biologische Kläranlage
- Sanitärabwässer: Biologische Kläranlage
- Meteorabwässer: über Regenklärbecken in den Sisselnbach

Durch eine strenge Trennung von Kühlabwässern und chemisch verunreinigten Abwässern konnte die Chemieabwassermenge klein gehalten werden; sie beträgt knapp 3% der Gesamtabwassermenge.

\* A. Hofstetter, dipl. Chem. HTL, Roche AG, CH-4334 Sisseln

### 3. Die Planung, Vorarbeiten und Randbedingungen

#### 3.1 Vorgeschichte und Planung

Ursprünglich wurden die im Werk anfallenden Sanitärabwässer in die mechanische Kläranlage der Gemeinde geleitet; die chemisch verschmutzten Abwässer wurden in einer werkseigenen chemisch-mechanischen Anlage behandelt. Nach Inbetriebnahme der Vitamin-A-Produktion zeigte sich schnell, dass eine neue, leistungsfähigere Anlage erstellt werden musste.

In einer ersten Planungsphase wurde mehr oder weniger parallel auf drei verschiedenen Ebenen gearbeitet:

- Einrichtung und Inbetriebnahme eines gut ausgestatteten Abwasserlabors im Werk Sisseln,
- systematische Untersuchungen des Gesamtabwassers und einzelner Abwasserströme aus den Produktionsbetrieben,
- Erteilung eines Auftrages an die Firma Lurgi, Frankfurt, zur Durchführung von biologischen Abbauversuchen.

Die im Sommer 1970 von Lurgi durchgeführten Untersuchungen ergaben als wesentlichste Ergebnisse, dass

- das Abwasser einwandfrei biologisch abbaubar ist und
- bei gleichem Belüftungsvolumen in einer zweistufigen Belebung eine wesentlich bessere Abbauleistung erzielt werden kann als in einer einstufigen Anlage.

Die vom Roche-Abwasserlabor durchgeführten Untersuchungen einzelner Prozessabwasserströme ergaben sehr schnell z.T. recht spektakuläre Ergebnisse. So zeigte sich z.B., dass 84% der organischen Verschmutzung aus nur vier Quellen stammten.

Aufgrund der vorhandenen Analysenergebnisse einerseits und Prognosen über den zukünftigen Ausbau des Werkes andererseits wurden die Auslegungsdaten für die zu errichtende Kläranlage bestimmt. Drei Firmen erhielten den Auftrag, ein Vorprojekt auszuarbeiten. Von den eingereichten Projekten entsprach dasjenige der Firma Uhde, Dortmund, am besten den Eigenheiten des Roche-Abwassers und den gestellten Randbedingungen. Ende 1971 wurde Uhde mit der Ausarbeitung eines Detailprojektes betraut.

Entsprechend der allgemeinen Konzeption des Vorprojektes wurde eine Pilotanlage im halbtechnischen Massstab gebaut. Sorgfältige Pilotversuche halfen wesentlich mit bei der Ausarbeitung des Detailprojektes.

#### 3.2 Auslegungswerte und Randbedingungen

Abb. 2 zeigt die wichtigsten Auslegungsdaten der Kläranlage.

Daneben mussten vom Planer die folgenden Randbedingungen erfüllt werden.

##### 1. Erweiterungsmöglichkeiten:

Während der Vorprojektphase zeichnete sich die Möglichkeit der Errichtung einer weiteren Produktions-

#### ABWASSERMENGE

Chemieabwasser	1800	m <sup>3</sup> /d
Kommunalabwasser	max. 1800	m <sup>3</sup> /d
BSB <sub>5</sub> -FRACHT	18	t/d
SALZKONZENTRATION (90%-WERT)	20	g/l
davon Cl'	3,3	g/l
SO <sub>4</sub> ''	8	g/l
NH <sub>4</sub> '	0,9	g/l

pH - WERT 3 - 11

#### ABSETZBARE STOFFE NACH DER NEUTRALISATION

90%-Wert	5	mg/l
Max. Wert	10	mg/l

Abb. 2: Auslegungsdaten der Anlage

anlage in naher Zukunft im Werk Sisseln ab. Zur Übernahme der Abwässer aus dieser Anlage wurde deshalb verlangt, dass die Kläranlage hydraulisch für maximal 3600 m<sup>3</sup>/d Chemieabwasser auszulegen sei. Weiter sollte durch einfache Massnahmen die BSB<sub>5</sub>-Abbauleistung von 18 t/d auf 27 t/d gesteigert werden können.

##### 2. Grundwasserschutz:

Der Standort der Kläranlage befindet sich über einem ausgedehnten Grundwassergebiet der Schutzzone A. Massnahmen zum Schutz des Grundwassers sollten vorgesehen werden.

##### 3. Flexibilität und Betriebssicherheit:

Soweit möglich war die Anlage 2strassig zu konzipieren. Sämtliche Stufen sollten umfahrbar sein, damit bei Ausfall einer Stufe immer noch ein befriedigender Reinigungseffekt erzielt werden kann.

##### 4. Luftverunreinigung:

Der Abstand der Kläranlage von den nächsten Wohngebäuden beträgt ca. 200 m. Vor allem die Abwässer aus der Vitamin-A-Synthese sind sehr geruchsintensiv. Massnahmen zur Verhinderung von Geruchsemissionen sollten deshalb getroffen werden.

#### 4. Beschrieb der Anlage

Die räumliche Anordnung der Anlage ist aus Abb. 3 ersichtlich. Die Lage der Vorbehandlungsstufen ist dabei durch den Zuflussort des Abwassers bestimmt.

Eine erste Erweiterung für die Behandlung von zusätzlichen 1800 m<sup>3</sup>/d bzw. 9 t BSB<sub>5</sub>/d kann durch einfaches Hinzufügen je eines zweiten Ausgleichstanks und Tropfkörpers erreicht werden. Durch eine spiegelbildliche Reproduktion der Anlage gegen Osten kann die Kapazität verdoppelt werden. Die damit erreichbare Totalkapazität von etwa 11000 m<sup>3</sup>/d bzw. 54 t BSB<sub>5</sub>/d sollte dem Endausbau des Werkes Sisseln ge-

nügen. Das Gelände nördlich der Anlage ist für eventuelle zusätzliche Reinigungsstufen reserviert.

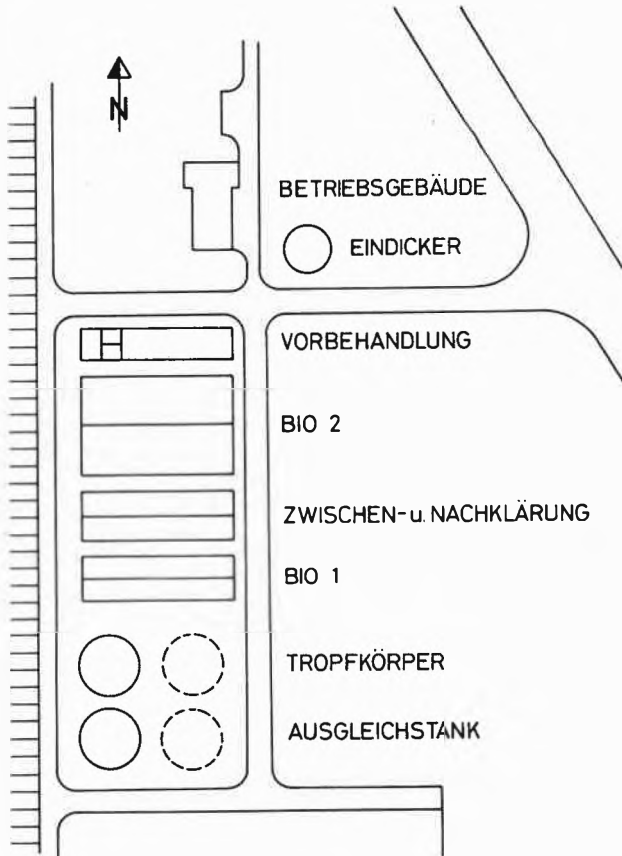


Abb. 3: Räumliche Anordnung der Kläranlage

**Aufbau der Anlage:**

In Abb. 4 ist vereinfacht das Verfahrensschema der Anlage dargestellt.

**Vorbehandlung:**

In einem belüfteten, säurefest ausgekleideten Lösungsmittelabscheider werden aufschwimmende Abwasserinhaltsstoffe (Öle, Harze, Lösungsmittel) entfernt. Am Abwassereintritt ist ein manuell zu betätigender Grobrechen eingebaut. Die Verweilzeit im Lösungsmittelabscheider beträgt ca. 0,6 h. Die Belüftung erfolgt mittelblasig über Rohre.

Nach dem Lösungsmittelabscheider gelangt das Abwasser in eine 2stufige Neutralisation. Als Neutralisationsmittel dienen Natronlauge und Schwefelsäure. Die sich im Abwasser befindlichen sowie die eventuell bei der Neutralisation ausfallenden absetzbaren Stoffe werden in 2 parallel geschalteten Rechteckvorklärbecken, ausgerüstet mit Kettenräumern, abgeschieden.

**Mengen- und Qualitätsausgleich:**

Das Abwasser schwankt in Menge und Zusammensetzung sehr stark und fällt praktisch nur während 5 Tagen pro Woche an, da über das Wochenende die Produktion ruht. Um diese Schwankungen auszugleichen und um die biologischen Stufen gleichmässig über 7 Tage pro Woche zu beschicken, wurde ein Puffertank von 4600 m<sup>3</sup> Inhalt vorgesehen. Neben Mengen- und Qualitätsausgleich kann durch diese Massnahme eine Volumenreduktion von 28 % für die nachfolgenden Stufen erzielt werden.

Als Werkstoff für den Ausgleichsbehälter standen Beton, CrNiMo-Stahl und gewöhnlicher Stahl in Erwägung, wobei schliesslich die Variante Stahl mit reichlichen Korrosionszuschlägen gewählt wurde. Eine ursprünglich vorgesehene Innenauskleidung wurde als technisch nur schwer realisierbar verworfen.

**Biologische Behandlung:**

Die biologische Behandlung ist in drei Stufen aufgeteilt. Diese Aufteilung stellt das Ergebnis einer kostenmässigen Optimierung von 8 verschiedenen Varianten dar.

Als erste Stufe dient ein hochbelasteter Tropfkörper mit Hydropak<sup>®</sup>-PVC-Füllung. Das Tropfkörpervolumen beträgt 2200 m<sup>3</sup>, die aktive Oberfläche 460000 m<sup>2</sup>. Da innere Korrosionsschäden am Betonmantel des Tropfkörpers nur mit ausserordentlich grossem Aufwand zu beheben wären, wurde der Tropfkörpermantel innen mit einem Epoxydharz beschichtet. Die Gitterroste, welche die Wickelkörper tragen, sind aus rostfreiem Stahl gefertigt.

Die Belüftung des Tropfkörpers erfolgt über ein Gebläse. Als Zuluft wird die Abluft aus der ersten Belebungsstufenschlammstufe verwendet. Gaschromatographische Untersuchungen nach Inbetriebnahme des Tropfkörpers haben ergeben, dass der Tropfkörper nicht nur der Abwasserreinigung dient, sondern dass als günstiger

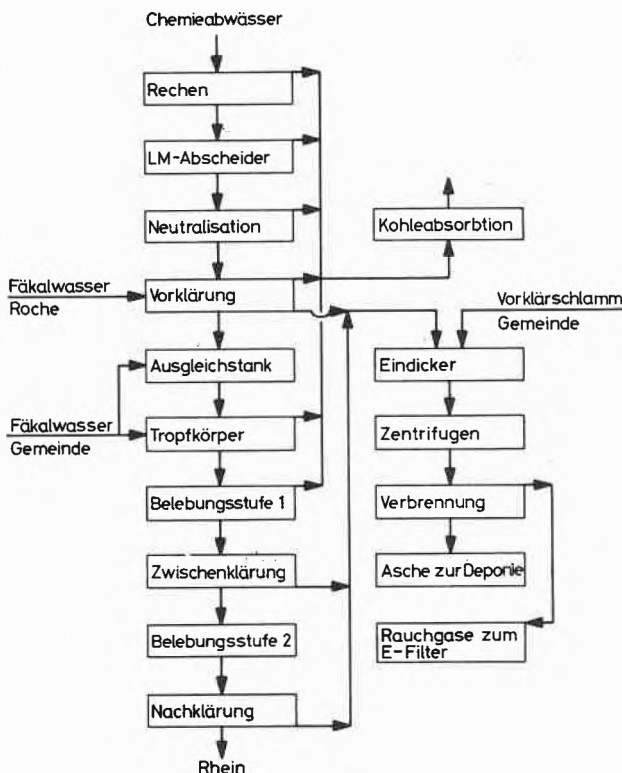


Abb. 4: Flussdiagramm

Nebeneffekt die Abluft aus der ersten Belebtschlammstufe weitgehend gereinigt wird. In Abb. 5 ist schematisch der Luftkreislauf des Tropfkörpers dargestellt.

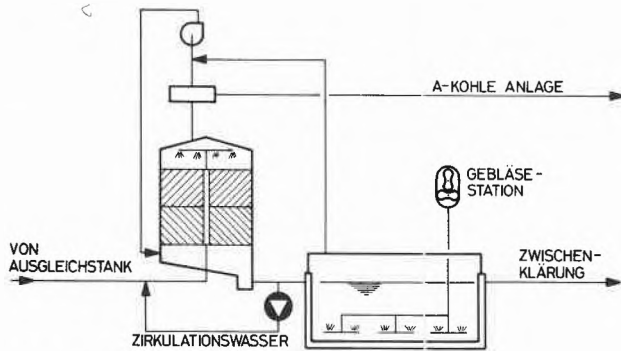


Abb. 5: Luftkreislauf

Bei den halbtechnischen Versuchen resultiert bei einer Raumbelastung von  $8,4 \text{ kg/m}^3\text{d}$  ein  $\text{BSB}_5$ -Abbaugrad von 50 %; bei einer Raumbelastung von  $6,3 \text{ kg/m}^3\text{d}$  stieg der Abbau auf 62 %. Nach Inbetriebnahme wurde bei einer Raumbelastung von  $2,4 \text{ kg/m}^3\text{d}$  ein Abbau von 80 % erzielt, was erstaunlich genau mit den aus den Versuchen ermittelten Abbaukurven übereinstimmt.

Tabelle 1: Kennzahlen der biologischen Reinigungsstufen

STUFE	ABMESSUNG	BELASTUNG $B_{\text{mittel}}$
KTK	$\phi = 16 \text{ m}$ $H = 14 \text{ m}$ $V = 2800 \text{ m}^3$	$B_R : 8,4 \text{ kg/m}^3\text{d}$ $B_H : 1,3 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ $\eta : 50 \text{ \%}$
BIO 1	$42 \times 12,8 \times 4,8 \text{ m}$ $V = 2570 \text{ m}^3$	$B_R : 3,5 \text{ kg/m}^3\text{d}$ $B_{TS} : 0,7 \text{ kg/kg d}$ $t_A : 13,7 \text{ h}$ $\eta : 79 \text{ \%}$ $N : 330 \text{ kW}$
NK 1	$42 \times 7 \times 1,5 \text{ m}$ $F = 295 \text{ m}^2$ $V = 440 \text{ m}^3$	$B_H : 0,63 \text{ m/h}$ $B_{TS} : 3,15 \text{ kg/m}^2\text{h}$ $t_A : 2,3 \text{ h}$ $B_K : 26,7 \text{ m}^3/\text{m h}$
BIO 2	$42 \times 28 \times 3,8 \text{ m}$ $V = 4500 \text{ m}^3$	$B_R : 0,42 \text{ kg/m}^3\text{d}$ $B_{TS} : 0,14 \text{ kg/kg d}$ $t_A : 24 \text{ h}$ $\eta : 30 \text{ \%}$ $N : 216 \text{ kW}$
NK 2	$42 \times 7 \times 2,1 \text{ m}$ $F = 295 \text{ m}^2$ $V = 618 \text{ m}^3$	$B_H : 0,63 \text{ m/h}$ $B_{TS} : 1,94 \text{ kg/m}^2\text{h}$ $t_A : 3,3 \text{ h}$ $B_K : 9 \text{ m}^3/\text{m h}$

11.178Fi

Um im Tropfkörper eine minimale hydraulische Oberflächenbelastung von  $1,3 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$  zu erreichen, wird ein entsprechender Rücklauf gefahren. Eine Mindestoberflächenbelastung ist erforderlich, um den überschüssigen Schlamm auszuspülen und ein Zuwachsen der Kunststoffwickel zu verhindern.

Aus dem Tropfkörper fließt das Abwasser in eine hochbelastete Belebungsstufe. Diese besteht aus zwei parallelen Rechteckbecken mit einem Gesamtvolumen von  $2600 \text{ m}^3$ , die unabhängig voneinander betrieben werden können. Als Sauerstoffzufuhr dient eine feinblasige Belüftung über keramische Filterkerzen.

Über eine Zwischenklärung gelangt das Abwasser in eine zweite, schwachbelastete Belebungsstufe. Diese besteht wiederum aus zwei parallelen, unabhängig voneinander betreibbaren Rechteckbecken. Die Belüftung erfolgt über je drei Oberflächenbelüfter.

Über ein Nachklärbecken, ausgerüstet mit Kettenräumer, gelangt das Abwasser in den Vorfluter.

Die Kennzahlen der biologischen Stufen sind in Tabelle 1 dargestellt.

*Schlammbehandlung:*

Der anfallende Vorklär- und Überschussschlamm wird in einem Schlammeindicker mit einer Aufenthaltszeit von 20 h eingedickt.

Die weitere Entwässerung auf ca. 12–20 % TS wird in 2 Vollmantel-Schneckenzenrifugen durchgeführt.

Der in den Zentrifugen entwässerte Schlamm wird in einen Schlammsilo gefördert. Dieser hat ein Pufferolumen von ca. 1,5 Tagen; dadurch wird erreicht, dass der Ofen unabhängig von schwankenden Schlammmengen konstant und optimal betrieben werden kann. Bei längerem Ofenausfall kann der Schlamm auch direkt vom Silo in einen Lastwagen abgelassen und weggefahren werden.

Der Schlamm wird in einem Wirbelschichtofen (Rostfläche:  $5 \text{ m}^2$ ) verbrannt.

Die Reinigung der Rauchgase erfolgt über zwei Zyclone und ein Elektrofilter. Das gereinigte Rauchgas mit einem Reststaubgehalt von  $< 50 \text{ mg/Nm}^3$  wird über den Hochkamin (140 m) des Kesselhauses im Werk Sisseln abgeleitet.

Der Anschluss der Schlammverbrennung an den Hochkamin war bestimmend für den Standort von Schlamm-entwässerung und -verbrennung. Der ursprünglich vorgesehene Standort neben dem Betriebsgebäude der Kläranlage wurde zu Gunsten der Möglichkeit dieses Anschlusses aufgegeben. Der Schlamm aus dem Eindicker muss über eine Distanz von ca. 600 m zum Gebäude für die Schlamm-entwässerung und -verbrennung gepumpt werden.

*Abluftbehandlung:*

Wie weiter oben erwähnt, wurde gefordert, Geruchsemissionen nach Möglichkeit zu verhindern. Die Versuche mit der Pilotanlage hatten ergeben, dass nach der ersten Belebungsstufe die im Abwasser enthaltenen

geruchsintensiven Substanzen weitgehend abgebaut sind.

Aus diesem Grunde wurden sämtliche Becken und Bauwerke bis und mit Zwischenklärung in geschlossener Bauweise erstellt und zwangsentlüftet. Pro Stunde fallen 24000 Nm<sup>3</sup> Abluft an, welche über zwei von drei vorhandenen Aktivkohleabsorber mit je 5 t Aktivkohlefüllung gereinigt werden. Ursprüngliche Ideen, die Abluft als Verbrennungsluft für die Schlammverbrennung zu verwenden oder separat zu verbrennen, erwiesen sich als nicht realisierbar bzw. unökonomisch. Aufgrund der Pilotversuche konnte mit Standzeiten der Aktivkohle von etwa 1 Jahr gerechnet werden; es wurde deshalb auf eine eigene Regenerationseinrichtung verzichtet.

In der Praxis ist die Kohle jetzt seit 1 1/2 Jahre in Betrieb und zeigt noch keine Erschöpfungstendenzen. Bei der Planung der Kläranlage anfangs der siebziger Jahre stellte die geschlossene Ausführung bis zu einem gewissen Grade Neuland dar auf dem Gebiete der Chemiekläranlagen. Nachdem die Anlage 1976 in Betrieb ging, muss rückblickend gesagt werden, dass eine konsequente Abdeckung sämtlicher Stufen die bessere Lösung gewesen wäre. Vor allem die zweite Belebungsstufe (Oberflächenbelüfter!) beeinträchtigen das sonst ausgezeichnete Ergebnis der getroffenen Geruchsbekämpfungsmassnahmen.

**Grundwasserschutz:**

Wie bereits erwähnt, befindet sich die Kläranlage über einem ausgedehnten Grundwassergebiet der Schutzzone A, d.h. über Grundwasser, welches zur Trinkwassernutzung geeignet ist. Es stand von Anfang an fest, dass entsprechend der allgemeinen Praxis im Werk Sisseln, sämtliche Leitungen in begehbaren und kontrollierbaren Kanälen verlegt werden. Dagegen stellt sich die Frage, wie Leckagen aus den grossen Becken mit Sicherheit vermieden werden können. Nach Evaluation verschiedener Möglichkeiten hat man sich schliesslich für die Radikallösung entschieden: Sämtliche Becken, inklusive Tropfkörper und Ausgleichstank, wurden unterkellert. Die Becken wurden gewissermassen in eine grosse Wanne gestellt und sind seitlich und von unten kontrollierbar (Abb. 6).

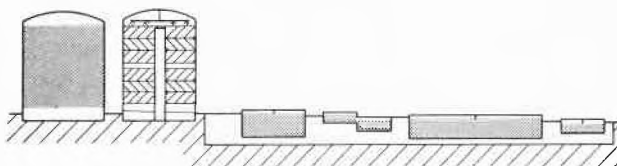


Abb. 6: Längsschnitt

Gleichzeitig dient diese Wanne als Leitungskeller; Gebläsestation, Pumpenanlagen usw. konnten ebenfalls dort untergebracht werden. Die Mehrkosten für diese zusätzlichen Massnahmen zum Grundwasserschutz betragen knapp 10% der Gesamtinvestitionskosten.

**5. Termine, Kosten, Betriebsergebnisse**

**5.1 Termine**

Die Vorarbeiten (Festlegung der Dimensionierungsgrundlagen, biologische Abbauversuche, Vorprojekt) nahmen ungefähr gleichviel Zeit in Anspruch wie der eigentliche Bau der Anlage. Inclusive Inbetriebnahme (ca. 6 Monate) betrug die Bauzeit knapp 3 Jahre. Die Anlage ging im August 1976 in Betrieb.

**5.2 Kosten**

Die Totalkosten beliefen sich auf ca. 33 Mio sFr. und teilten sich je etwa zur Hälfte auf Baukosten und Kosten für die maschinelle Ausrüstung auf.

Kostenerhöhend waren vor allem die zusätzlichen Umweltschutzmassnahmen, wie:

- Grundwasserschutz,
- geschlossene Ausführung mit Abluftbehandlung,
- Verlegen der Schlammmentwässerung und Schlammverbrennung zum Hochkamin.

Die gesamte Anlage wurde von Uhde nach dem Totalunternehmersystem schlüsselfertig geliefert.

**5.3 Betriebsergebnisse 1977**

Die Anlage lief ohne nennenswerte Probleme und erreichte gute Abbauwerte. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

*- Mittlere Abbauresultate*

Tabelle 2:

	Einlaufkonz. mg/l	Auslaufkonz. mg/l	Abbau %
CSB	7476	290	88,0
BSB <sub>5</sub>	4142	8	99,4
TOC	2146	81	88,4
TOD	7265	192	92,2

*- Schlamm-Menge*

In einem Jahr wurden 358,8 t Schlamm als TS (0,18 kg/kg BSB<sub>5</sub>-Abbau) der Verbrennung zugeführt und 110 t Asche deponiert.

*- Betriebskosten (ohne Kapitaldienst)*

Die Betriebskosten können der folgenden Tabelle entnommen werden.

Tabelle 3:

	Total	Fr. pro m <sup>3</sup> Abw.	Fr. pro kg BSB <sub>5</sub>
Energien	595553.-	-.39	-.30
Chemikalien	119154.-	-.08	-.06
Transporte + Deponiekosten	6623.-	-.004	-.003
Personal	776227.-	-.51	-.38
Werkstatt	550000.-	-.36	-.27
<b>Total</b>	<b>2048000.-</b>	<b>1.35</b>	<b>1.02</b>

**Abkürzungen**

BSB<sub>5</sub>: Biologischer Sauerstoffbedarf  
 CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf  
 TOC: Totaler organischer Kohlenstoff  
 TOD: Totaler Sauerstoffbedarf

KTK: Kunststofftropfkörper  
 Bio 1: Belebtschlammanlage 1  
 Bio 2: Belebtschlammanlage 2  
 NK 1: Nachklärung 1  
 NK 2: Nachklärung 2

B<sub>R</sub>: Raumbelastung  
 B<sub>H</sub>: Oberflächenbelastung  
 B<sub>TS</sub>: Schlammbelastung  
 t<sub>A</sub>: Verweilzeit  
 B<sub>K</sub>: Kantenbelastung  
 B<sub>h</sub>: Oberflächenbelastung  
 η: Wirkungsgrad  
 TS: Trockensubstanz

Der Vortag der Herren Dr. H. Bretscher, Dr. G. Eigenmann und Prof. Dr. E. Platter, Ciba-Geigy AG: «Die Umweltschutzgesetzgebung: Eine Herausforderung für die Chemische Industrie» wird in der Mainnummer (5/78) von CHIMIA/Chemie-Report erscheinen.

**Meerwasserentsalzung und Fernheizung**

Die Trink- und Brauchwasseraufbereitung durch Entsalzung gewinnt mit der wachsenden Besiedlung und Industrialisierung von Ländern mit sehr trockenem Klima zunehmend an Wichtigkeit, insbesondere in den Ölfördergebieten; sie dürfte aber in absehbarer Zeit auch in hochindustrialisierten Regionen wie Mitteleuropa infolge des Mangels an Frischwasser von Bedeutung werden. Aus Wirtschaftlichkeitsgründen ist die Kombination von Energieerzeugung und Entsalzung unter Verwertung der Abwärme sinnvoll, wobei in solchen Anwendungsfällen das Kühlwasser für einen Dampfkreislauf mit Kondensation ohnehin nicht vorhanden oder zu knapp wäre.

Brown Boveri stellt Dampf- und Gasturbinen sowie kombinierte Gas-/Dampf-Turbogruppen her. Damit ist das Unternehmen in der Lage, eine objektive und sachlich vertiefte Beratung über den Einsatz dieser Maschinen auf dem Gebiet der Fernheizung und der Wasserentsalzungsanlagen zu geben. Es stellte eine kombinierte Trinkwasser- und Stromerzeugungsanlage Tobruk der Electricity Corporation Benghazi (Libysch-Arabische Republik). Das Energiewerk hat eine installierte elektrische Leistung von 129 MW; die Trinkwasserproduktion der Meerwasser-Entsalzungsanlage beträgt 24000 m<sup>3</sup> pro Tag. *BBC.*

**Leistungssport als Krankheit?****Arzneimittel in der Sportmedizin**

Sport- und andere Ärzte stellen heute die eindringliche Frage, ob nicht viele Sportarten an die äusserste Grenze der menschlichen Leistungsfähigkeit geführt haben.

Natürlich ändern sich diese Grenzen je nach Individuum und äusseren Umständen. Sogenannte «Trainingswunder», also auf-

fällige Leistungssteigerungen ohne künstliche Nachhilfe durch Doping oder medikamentöse Behandlung, werden immer wieder beobachtet.

Trotzdem finden es die Ärzte äusserst schwierig, zu entscheiden, wo die absoluten Leistungsgrenzen liegen. Die Tatsache, dass es in vielen Sportarten selbst Athleten führender Nationen oft nicht mehr gelingt, sich für die Olympischen Spiele zu qualifizieren, hat zu einer grundlegenden Untersuchung darüber geführt, welchen Weg man in Zukunft einschlagen soll.

Neben der «traditionellen» Auseinandersetzung über «Doping» wird über den Gebrauch von Mitteln diskutiert, welche nicht nur eine momentane Leistungssteigerung bewirken oder zur Überbrückung von augenblicklichen Schwächezuständen dienen, sondern auf besondere Weise zu einer dauernden Erhöhung der körperlichen Leistungsfähigkeit führen.

Stellvertretend für eine Vielzahl von Massnahmen stehen die Anabolika. Laut Dr. Bernhard Sägeser von der Orthopädischen Klinik der Universität Basel ist dies aber nur eine Kategorie. Er teilt die betreffenden Wirkstoffe in vier Gruppen auf: 1. Eigenbluttransfusionen zur Verbesserung des Sauerstofftransports; 2. Injektion von Medikamenten, wie z.B. Cocarboxylase oder Liponsäure, um die für die Energiezufuhr verantwortlichen Systeme zu aktivieren; 3. Anabolika und männliche Sexualhormone zur Überbrückung des Anabolikaentzuges; und schliesslich 4. Zufuhr von Medikamenten (Beta-Blockern und Psychopharmaka), um den Athleten die Stress-Situation vor dem Wettkampf erträglicher zu machen.

Diese vier Gruppen, so erklärt Dr. Sägeser, umschliessen alle wirksamen therapeutischen Substanzen, wobei Sekundäreffekte nicht auszuschliessen sind. Diese Nebenwirkungen müssen in genauer Relation zu ihrem Verwendungszweck stehen, und das Risiko ist vorsichtig abzuwägen.

Sollen wir daraus schliessen, dass wettkampfmässig betriebener Sport eine Krankheit ist, die solche Behandlung erfordert?

Diese Medikamente sind zur Bekämpfung ernsthafter Krankheiten entwickelt worden. Cocarboxylase z.B. spielt eine wichtige Rolle in der Behandlung bestimmter Formen von Diabetes. Die Anabolika gelangten auf einem seltsamen Umweg in die Welt des Leistungssports: Ein Athlet, welcher in seiner Kindheit an Poliomyelitis erkrankt war und erfolgreich mit Anabolika behandelt wurde, kam auf den Gedanken, dieses Medikament zur Steigerung der Muskelbildung bei Spitzensportlern zu verwenden (z.B. bei Gewichthebern).

Die forschende pharmazeutische Industrie lehnt eine solche Verwendung dieser Medikamente ab. Sie sind für einen bestimmten therapeutischen Zweck entwickelt worden, und ihre Wirkungskraft und Sicherheit wurden in diesem Zusammenhang geprüft. Bei einer nicht bestimmungsgemässen Anwendung ist es daher unmöglich, zuverlässige Angaben über Wirkung und Nebenwirkungen zu machen.

Es gibt auch noch andere Produkte, die besonders für Personen entwickelt worden sind, die extremen körperlichen Anstrengungen unterworfen sind. Sie können genau genommen nicht als «Medikamente» bezeichnet werden, da sie für gesunde Personen bestimmt sind, die aussergewöhnliche Leistungen zu vollbringen haben. Dass auch sie der Arzneimittelgesetzgebung unterstehen und zum Teil nur in Apotheken erhältlich sind, ist mehr eine juristische denn eine anwendungsbedingte Frage.

Diese Präparate enthalten vorwiegend Vitamine und Elektrolyten. Ihre Bedeutung liegt darin, dass sie den durch extreme körperliche Belastung und die damit verbundene Schweissabsonderung gestörten Stoffwechsel durch Zufuhr lebenswichtiger Substanzen regulieren. Ein gestörter Stoffwechsel bewirkt nicht nur einen Leistungsabfall, sondern hat unter bestimmten Umständen auch gesundheitliche Schäden zur Folge. Solche Medikamente helfen somit nicht nur die körperliche Leistungsfähigkeit zu steigern, sondern wirken gleichzeitig prophylaktisch. Einen «Dopingeffekt» haben sie nicht, und in Hinsicht auf allfällige Nebenwirkungen sind sie sorgfältig geprüft worden.

*Pharma Information, Basel*

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1977

An der Generalversammlung des SChV vom 4. Februar 1978 in Muttens wurde der Preis des Verbandes für das Jahr 1977



Dr. Federico Graf  
verliehen.

Die laudatio lautet:

für seine hervorragenden theoretischen und experimentellen Beiträge zum Verständnis der Eigenschaften von monozyklischen ungeradzahigen Radikalen.

Der Preisträger wurde am 2. März 1943 in Sorengo TI geboren. Nach der Maturität am Liceo Cantonale in Lugano schloss er sein Studium an der ETH zunächst mit dem Diplom des Ingenieur-Chemikers ab. Seit 1967 war er sodann Assistent am Institut für physikalische Chemie der ETH und doktorierte dort bei Prof. Dr. Hs. H. Günthard 1971. Von 1971–1976 war er am gleichen Institut wissenschaftlicher Mitarbeiter. Ausserdem hatte er Gelegenheit, die internationale Sommerschule in Quantenchemie von Prof. P. O. Löwdin in Schweden und Norwegen zu besuchen. Am 10. internationalen Symposium über Freie Radikale in Lyon konnte er über seine Forschungsergebnisse referieren. Seit 1976 ist er im IBM Forschungslaboratorium in San José in Californien tätig.

### Protokoll der 59. Generalversammlung

Samstag, 4. Februar 1978, 12.30 Uhr, in der Aula der Ingenieurschule beider Basel, Muttens.

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

*Anwesend* (laut Präsenzliste): 69 Mitglieder und Gäste.

*Entschuldigt:* die Herren P. Koller, dipl. Chem. HTL, und Dr. H. U. Reich.

Nach Begrüssung der anwesenden Mitglieder und Gäste, welche bereits am unmittelbar vorangegangenen Vortragsprogramm der diesjährigen Wintertagung des Verbandes teilgenommen haben, wird zur Abwicklung folgender *Traktandenliste* geschritten:

1. Das Protokoll der 58. Generalversammlung vom 5. Februar 1977 (siehe CHIMIA 31 [1977] 163, Aprilheft) wird genehmigt und verdankt.
2. Der Tätigkeitsbericht des Präsidenten für das Jahr 1977 (siehe CHIMIA 32 [1978] 36) wird einstimmig genehmigt. Der Vorsitzende gedenkt anschliessend der bereits in seinem Bericht

erwähnten Mitglieder und Freunde, welche im vergangenen Jahre verstorben sind, darunter die Herren Alfred Brunner, Prof. Dr. Heinrich Hopff und Prof. Dr. Hans Schmid, welche von der Versammlung in der üblichen Weise geehrt werden. Im weiteren teilt er mit, dass das bevorstehende 6. Internationale Makromolekulare Symposium 1978 dem Andenken an Prof. Dr. Heinrich Hopff gewidmet ist. Ergänzend gibt er sodann bekannt, dass Dr. J. Druey, welcher während vieler Jahre als Vorsitzender der Wissenschaftlichen Kommission des SChV gewirkt hat, nunmehr den Rücktritt von diesem Amte erklärt hat und spricht ihm unter dem Applaus der Versammlung den herzlichen Dank des Schweizerischen Chemiker-Verbandes für die erfolgreiche und wertvolle Betreuung dieser Aufgabe aus, welche jetzt von Dr. H. U. Pfander als Nachfolger übernommen wird.

3. Rechnungsablage: Die von Quästor W. Burri, Ing. Chem., vorgelegte Jahresrechnung 1977 wird an die anwesenden Mitglieder verteilt und entspricht im wesentlichen dem Budget dieses Rechnungsjahres. Sie wird auf Antrag der Rechnungsrevisoren, welcher von Herrn Dr. H. Zwicky verlesen wird, einstimmig genehmigt.
4. Budget und Jahresbeitrag 1978: Quästor W. Burri, Ing. Chem., erläutert das mit der Jahresrechnung 1977 zur Verteilung gelangte Budget für das Jahr 1978, welches auf den gleichen Mitgliederbeiträgen wie bisher basiert und auf der Einnahmenseite bereits mit einem Teilzuschuss aus der ILMAC 1978 rechnet, während die Ausgaben des Verbandes für die CHIMIA gegenüber dem Vorjahr etwas höher budgetiert werden mussten. Ohne Diskussion werden hierauf einstimmig das Budget 1978 genehmigt und gemäss Antrag des Vorstandes die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1978 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 den an der GV 1976 revidierten Statuten  $\frac{1}{4}$  des Jahresbeitrages der ordentlichen Mitglieder.)

5. Ausblick auf die Tätigkeit 1978/80: Der Vorsitzende weist auf folgende Veranstaltungen hin, welche sich in Vorbereitung befinden:
  6. Internationales Makromolekulares Symposium, 8./9. Juni 1978 in Interlaken.
  7. ILMAC und 5. Schweizerisches Treffen für Chemie, 12. bis 16. September 1978 in Basel, gleichzeitig mit der SURFACE.
  1. Europäischer Kongress für Biotechnologie, 25.–30. September 1978 in Interlaken, veranstaltet durch die in Gründung begriffene Europäische Föderation für Biotechnologie, unter Mitwirkung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und weiterer interessierter Gesellschaften.
  6. Internationales Farbensymposium 1979, dessen Datum und Tagungsort noch nicht endgültig bestimmt sind. Für weitere Anregungen oder Wünsche aus dem Mitgliederkreis ist der Vorstand dankbar.
  6. Verleihung des Preises des SChV 1977: Prof. Dr. W. Simon, Vorsitzender der Kommission für die Verleihung des Preises des SChV, erinnert daran, dass dieser Preis seit dem Jahre 1970 von einer Ausnahme abgesehen jedes Jahr regelmässig verliehen worden ist und dass mit ihm junge Chemiker für besondere Leistungen ausgezeichnet werden sollen. Die Wahl ist diesmal auf Dr. Federico Graf, einen jungen Tessiner Chemiker gefallen und wird ihm verliehen für seine hervorragende Arbeit

«ESR-Untersuchungen an ungeradzahligen monozyklischen Radikalen». Der Preisträger, welcher an der ETH-Zürich doktoriert hat, weilt gegenwärtig in den USA und kann den Preis deshalb heute nicht persönlich entgegennehmen. Er hat sich jedoch durch seinen Studienfreund Ing. Jörin vertreten lassen, welcher die Urkunde über die Verleihung des Preises 1977 entgegennimmt und dem Schweizerischen Chemiker-Verband im Namen des Preisträgers dessen herzlichen Dank ausspricht. Der Vorsitzende dankt seinerseits anschliessend Prof. Dr. W. Simon sowie den weiteren Mitgliedern der Expertenkommission für die Bemühungen um die Auswahl des diesjährigen Preisträgers.

Verschiedenes: Dr. E. Koller schlägt unter Hinweis auf den aus dem Jahresbericht 1977 ersichtlichen Rückgang des Mitgliederbestandes (per Saldo um 23 Mitglieder) im Interesse einer wirkungsvolleren Mitgliederwerbung vor, es möchte vom Vorstand die Abhaltung eines «Hearing» mit jungen Chemikern geprüft und durchgeführt werden. Der Vorsitzende nimmt diese Anregung dankend entgegen.

Um 12.03 Uhr kann der Vorsitzende die Versammlung als geschlossen erklären.

Der Protokollführer:

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

### Neues Mitglied

Urs Aeberhard, stud. chem., Steinauweg 28, 3007 Bern

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

## Chronik

### Ehrungen – Ernennungen

*Universität Basel.* Dr. Udo Schmidt, Professor für experimentelle Pathologie an der Universität Tübingen, wurde mit der Ernennung zum Privatdozenten für physiologische Chemie an das Biochemische Institut gewählt.

*Universität Bern.* Dr. Gion Calzaferri, Institut für Anorganische Chemie, wurde zum Privatdozenten für spezielle Gebiete der anorganischen und physikalischen Chemie ernannt.

*Université de Lausanne.* Dr. Tristano Boschi wurde zum Privatdozenten für Chemie ernannt.

*Universität Zürich.* Professor Dr. Peter Gaudenz Waser hat sein Amt als neuer Rektor übernommen. Er löst bei zweijähriger Amtsdauer Professor Hans Näf ab. Professor Waser (geboren 1918) hat sowohl in Medizin, wie auch in Chemie doktoriert. Er ist Ordinarius für Pharmakologie und Pharmako-Therapie und Direktor des Pharmakologischen Institutes. Er doziert zudem im Range eines Ordinarius Arzneimittelkunde an der ETH Zürich. – Professor Dr. Georges Wagnière, Extraordinarius für physikalische Chemie, wurde vom Regierungsrat zum ordentlichen Professor befördert.

*Otto Naegeli-Preis:* Der Otto Naegeli-Preis für 1978, der mit Fr. 100000 die bedeutendste schweizerische Auszeichnung auf dem Gebiete der Medizin darstellt, wurde dem Zürcher Professor E. Rudolf Froesch zugesprochen. Der Preisträger (geboren 1929) ist Extraordinarius für biochemische Pathologie an der Universität Zürich und Leiter des Stoffwechsellabors der Inneren Medizin am Kantonsspital Zürich. Professor Froesch entdeckte das im Blut zirkulierende Wachstumshormon IGF (insulin-like growth factor) und hat die Wirkungen dieses Peptid-Hormons auf Wachstum, Zuckeraufnahme und -transport sowie seine Bindung an Zellmembrane und seine Abhängigkeit von andern Hormonen erforscht. Seine Arbeiten haben weltweit Anerkennung gefunden.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft.* 27. April 1978: Professor I. K. Ugi (Technische Universität, München), Deduktive Lösung chemischer Probleme mittels Computer (um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannis-Ring 19).

*Biochemische Vereinigung Bern.* 12. Mai 1978: Professor Glenn Kuehn (New Mexico State University, Department of Chemistry, Las Cruces, New Mexico, USA), Para-Catalytic Modification of Ribulose-bis-Phosphate Carboxylase from Hydrogenomonas and Spinach (um 17.15 Uhr im Hörsaal des medizinisch-chemischen Instituts, Bühelstrasse 28).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 27. April 1978: Dr. R. Steiger (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Modellexperimente zur spektralen Sensibilisierung mit Hilfe von monomolekularen Schichtsystemen an Silberhalogeniden (um 17.15 Uhr im Hörsaal F82, Photographisches Institut der ETH, Clausiusstrasse 25).

*Société Vaudoise des Sciences Naturelles.* 17. Mai 1978: Prof. E. F. Caldin (University Chemical Laboratory, University of Kent at Canterbury, Canterbury, England). Kinetics of Reactions in Solution at High Pressure (um 17.30 Uhr im Auditoire XII, Ecole de Chimie, Place du Château 3, Lausanne).

### Fourth International Congress of Pesticide Chemistry

24. bis 28. Juli 1978

Zürich

Dieser Kongress der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) findet an der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich statt und wird organisiert durch die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie.

Auskünfte:

*Congress Secretariat, 4th International Congress of Pesticide Chemistry, Postfach 182, CH-4013 Basel*

### INTER. IDEX – eine neuartige Fachmesse

Vom 23. bis 26. Mai 1978 findet erstmals in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel zusammen mit einem Symposium die internationale Fachmesse für die beste Standortwahl eines weltweit wirksamen wirtschaftlichen Tätigwerdens, Inter. IDEX 78, statt. Nicht weniger als 150 staatliche und halbstaatliche Organisationen der Wirtschaftsförderung aus 15 Ländern haben sich bisher als Aussteller zu dieser neuartigen Fachmesse angemeldet, die sich an Unternehmen jeder Art wirtschaftlicher Tätigkeit, an industrielle Investoren, Unternehmungsberater und Finanzierungsfirmen wendet.

Die Ausstellung bietet ein breites Spektrum an Informationen über wirtschaftliche Entwicklungsprojekte und Möglichkeiten der industriellen Zusammenarbeit, über das internationale Angebot an Industriegelände und anderer potentieller Standorte für wirtschaftliche Aktivitäten sowie über die vielfältigen Möglichkeiten der Ausnützung von freien Produktionskapazitäten und Lizenzen.

Die Inter. IDEX 78 wird zu einem wichtigen Treffpunkt, zu einer Informationsbörse für Wirtschaftsfachleute aus aller Welt.

### Ausland

#### Eleventh Miles International Symposium

7. bis 9. Juni 1978

Baltimore, USA

Dieses Symposium steht unter dem Titel «The Mechanisms of Pain and Analgesic Compounds».

Auskünfte:

*Edward G. Bassett, Ph. D., Symposium Coordinator Miles Laboratories, Inc., Elkhart, Indiana 46514 USA*

## Buchbesprechungen

### Applications of Ion Selective Membrane Electrodes in Organic Analysis

By G. E. Baiulescu and V. V. Cosofret. 235 pages. John Wiley + Sons Ltd., Chichester. Bound £ 16.00.

Das Gebiet der ionenselektiven Elektroden befindet sich seit etwa zehn Jahren in einer stürmischen Entwicklungsphase. Obwohl viele bereits in der Praxis eingesetzte Sensoren noch weit von einer idealen spezifischen Elektrode entfernt sind, führten die vielen Vorteile dieser Technik dazu, dass die ionenselektiven Elektroden heute bereits weit verbreitet in die Praxis Eingang gefunden haben. Es handelt sich dabei naturgemäss vor allem um anorganisch-chemische Analysen. Trotzdem gibt es eine erstaunlich hohe Anzahl von Anwendungen in der organisch-chemischen Analytik, die die Veröffentlichung eines Buches über dieses Teilgebiet voll rechtfertigen.

Nach einer kurzen und nur teilweise geglückten Einführung in die Theorie behandeln die Autoren organisch-chemische Anwendungen nach Substanzklassen aufgeteilt in 11 Kapiteln. Die meisten diskutierten Anwendungen sind erst seit wenigen Jahren veröffentlicht, so dass sie in diesem Buch noch nicht abschliessend und kritisch beurteilt werden konnten. Der Leser kann dementsprechend nicht erwarten, dass er etwa ausgeprägte Analysenvorschriften findet. Dem Analytiker wird es trotzdem nützlich sein, da er mit diesem Buch eine nahezu vollständige Zusammenstellung (mit einem sehr guten Sachverzeichnis) der Arbeiten auf diesem Gebiet erhält.

E. Pretsch

### Handbuch der Laboratoriumsdestillation mit einer Einführung in die Pilotdestillation

Erich Krell. 3. Auflage, 573 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (DDR) 1976; Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, Basel 1976. Gebunden DM 92,-.

In relativ kurzer Zeit hat sich dieses Fachbuch zum Standardwerk der Laboratoriums- und Pilotdestillation entwickelt. Die vorliegende dritte Auflage berücksichtigt die neuesten Erkenntnisse und Entwicklungen auf theoretischem, verfahrenstechnischem und apparativem Gebiet. Das Thema Pilotdestillation wurde stark erweitert und den heutigen Möglichkeiten und Bedürfnissen angepasst. Trotz der grossen Zahl an Publikationen auf diesem Gebiet hat es der Autor verstanden, eine kritische Auswahl zu treffen und den Stoff in anschaulicher und leichtverständlicher Form wiederzugeben. Leider wurde es versäumt, die im Buch eingangs erwähnten SI-Einheiten in allen Kapiteln konsequent anzuwenden.

Dieses empfehlenswerte Werk wendet sich sowohl an Physiker, Chemiker und Ingenieure in der Chemischen Industrie wie auch an Studierende als Lehrmittel in Vorlesung und Praktikum.

Ch. Müller

### DECHEMA-Werkstoff-Tabelle «Chemische Beständigkeit»

3. Bearbeitung, 5. Ergänzungslieferung: *Wasserdampf*. Hrsg. im Auftrag der DECHEMA von D. Behrens. Weinheim, Verlag Chemie, Sept. 1977. 30 Blätter, gelocht für Ringordner. Einzelpreis DM 36,-.

Mit der vorliegenden 5. Ergänzungslieferung wird das Verhalten metallischer und nichtmetallischer Werkstoffe gegenüber Wasserdampf behandelt, der in Form von Vakuumdampf, Nass- bzw. Satteldampf, überkritischer Wasserdampf, Heiss- bzw. überhitzter Dampf und als Geothermaldampf als angreifendes Mittel auftritt. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit ist bereits in den DWT-Blättern «Atmosphäre» (1976) und «Meerwasser» (1975) behandelt worden.

Die in der 3. Bearbeitung eingeführte Unterteilung der behandelten Werkstoffe in die Gruppen A-Metalle, B-Nichtmetallische

anorganische Werkstoffe, C-Organische Werkstoffe und D-Werkstoffe mit besonderen Eigenschaften, hat die Übersichtlichkeit der gegebenen Informationen erhöht. Dies gilt ebenso für die Zusammenfassung der Literaturzitate und der verwendeten Markennamen in je einem gesonderten Anhang.

Nach wie vor sind die «Werkstofftabellen» ein ausserordentlich nützliches Hilfsmittel zur raschen Orientierung in Fragen der Korrosionsbeständigkeit. Der Benutzer sollte sich aber stets im klaren sein, dass ein vertieftes Wissen sowie das Studium der angegebenen und evtl. auch anderer Literatur notwendig sind, um im konkreten Fall richtige Entscheide treffen zu können.

F. Aebi

### Kunststoffe (Hochpolymere)

Von J. Schrader. Bibliographie aus dem Deutschen Sprachgebiet 1911 bis 1969. 201 Seiten. Broschiert Fr. 23,-. Herausgegeben durch Alusuisse.

Es handelt sich um ein Titelverzeichnis von 840 Büchern über Kunststoffe und ihre Verwendung, die von 1911 bis 1969 herausgekommen sind. Ein Autoren- und ein Stichwortverzeichnis erleichtert das Suchen. Das kleine Nachschlagewerk kann allen nützlich sein, die auf dem Kunststoffgebiet Literaturrecherchen durchzuführen haben.

Es kann bezogen werden bei: Schweizerische Aluminium AG, Forschung und Entwicklung, CH-8212 Neuhausen/Rheinfall, Schweiz.

Hs. Nitschmann

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk. Borverbindungen, Teil 16: Bor-Sauerstoff-Verbindungen. XVIII + 221 Seiten. Redakteure: K. Niedenzu und K.-C. Buschbeck. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 571,-.

In den letzten Jahren publizierte das Gmelin-Institut in relativ dichter Reihenfolge Bände, die sich mit den Verbindungen von Bor befassen. Mit dem soeben erschienenen Teil 16 liegt jetzt der dritte den Bor-Sauerstoffverbindungen gewidmete Band vor. Die darin behandelten Substanzen besitzen alle als charakteristisches Merkmal die Gruppierung HBO oder CBO. Dabei werden diejenigen Verbindungen zusammengestellt, die nur ein oder zwei Bor-Atome pro Molekül enthalten. Einige Ausnahmen finden sich lediglich im Kapitel «Sauerstoff-Bor-Stickstoff-Heterocyclen». Bildungsreaktionen und physikalisch-chemische Daten der einzelnen Verbindungen werden nach dem Schema der bereits publizierten Bände über Bor-Verbindungen zusammengestellt. Der zum grössten Teil in englischer Sprache verfasste Band umfasst die Originalliteratur von 1950 bis 1975.

A. Ludi

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Teil C6: Zinn-Komplexverbindungen. XX + 236 Seiten. Redakteure: H. Demmer und E. Schleitzer-Rust. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Gebunden DM 521,-. Mit dem soeben erschienenen Band «Zinn C6» wird die Behandlung der Koordinationsverbindungen dieses Elementes abgeschlossen. Nachdem im vorhergehenden Teil C5 die Sn(II)-Komplexe und die Sn(IV)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden beschrieben wurden, folgt jetzt die Erfassung der Sn(IV)-Komplexe mit Aminoverbindungen, Schiffschen Basen, Oximen, Carbonsäureamiden und -hydraziden sowie Nitrilen. Weitere Kapitel beschäftigen sich mit schwefel- und phosphorhaltigen organischen Liganden. Ein letzter, kurzer Abschnitt ist schliesslich Liganden gewidmet, welche die Elemente As, Sb, Al, Ti, Ge oder Sn enthalten. Die Anordnung und Präsentation des relativ detailliert beschriebenen Datenmaterials entspricht der in Band C5 gewählten Darstellung. Am Schluss des Bandes findet sich ein umfangreiches Formel- und Stichwortregister für die beiden Bände C5 und C6.

A. Ludi

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Überwachung von toxischen Substanzen zum Schutz der biologischen Klärstufe

Strenge Gesetze und Vorschriften für die Wasserreinhaltung zwingen Techniker und Wissenschaftler immer bessere und leistungsfähigere Abwasserreinigungsanlagen zu entwickeln. Ein wichtiges Problem, das lange auf eine einfache Lösung warten musste, war die Früherkennung von Stoffen, welche hemmende oder giftige Auswirkungen auf die Mikroorganismen einer biologischen Kläranlage haben.

Es ist nicht immer bekannt, welche Stoffe im Abwasser für die Mikroorganismen schädlich sind, und deshalb genügen einzelne ionsensitive oder pH-Messungen nicht. Die bisher für den Nachweis toxischer Substanzen verwendeten Methoden eignen sich nicht für kontinuierliche Überwachung, und die Interpretation des Momentanzustandes ist manchmal subjektiv.

Die Folgen einer teilweisen oder totalen Vergiftung der biologischen Stufe der Kläranlage reichen von mehr oder weniger harmlosen Störungen bis zur Abtötung der Biologie. Die Regenerierung bzw. Wiederherstellung der Mikroflora dauert mehrere Wochen, und in der Zeit wird das Abwasser

ohne biologische Reinigung in den Vorfluter geleitet.

#### Kontinuierliche Überwachung

Der vorliegende Beitrag beschreibt ein automatisch und kontinuierlich arbeitendes Messgerät, *Toxiguard*, zur Überwachung industrieller und kommunaler Abwässer in bezug auf deren hemmende Wirkung auf die Sauerstoffzehrung in biologischen Reinigungsanlagen.

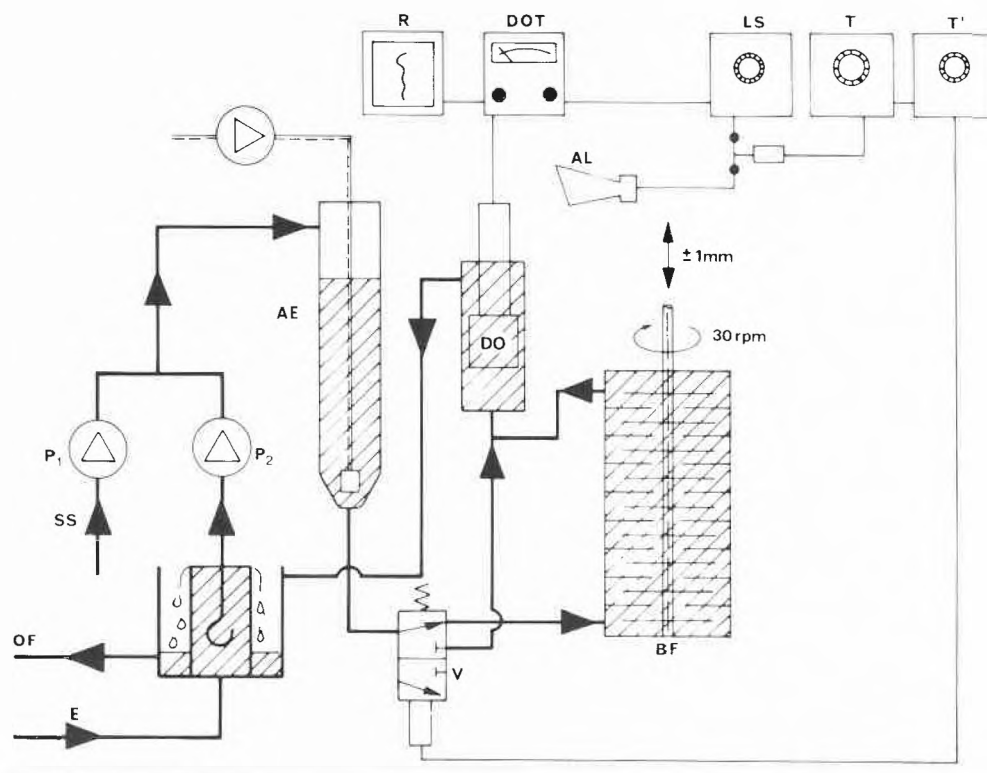
Dem *Toxiguard*, Abb. 2, wird kontinuierlich eine kleine Teilstrommenge des zu überwachenden Abwassers zugeführt. Das biologische Filter, «Herz», des Gerätes wird mit Belebtschlamm aus der Kläranlage geimpft, in der das Abwasser behandelt wird. Die im Belebtschlamm befindlichen Mikroorganismen wachsen auf der Filteroberfläche in einer Schicht, deren Dicke durch die spezielle Konstruktion des Filters immer konstant bleibt. Konstante Konzentration der Biomasse ist eine wesentliche Voraussetzung für eine repräsentative Messung.

Mittels eingebauter Dosierpumpen wird das Verhältnis zwischen dem zu überwachenden Abwasser und einer Nährlösung so eingestellt, dass es dem Mischverhältnis der zu schützenden Kläranlage entspricht. Die Mischung wird in einem Belüfter auf

7 ppm gelösten O<sub>2</sub> belüftet und in das biologische Filter geleitet. Das Gerät ist so dimensioniert, dass im Gutzustand der gesamte Sauerstoff (7 ppm) von den Mikroorganismen verbraucht wird. Nach dem Durchlaufen des Filters wird der Gehalt der Mischung an gelöstem Sauerstoff durch eine O<sub>2</sub>-Elektrode kontinuierlich gemessen. Enthält die durch das Filter durchlaufende Flüssigkeit Giftstoffe, so verbrauchen die Mikroorganismen weniger oder gar keinen Sauerstoff. Der Gehalt an gelöstem O<sub>2</sub> bleibt unverändert, d.h. 7 ppm bei einer Totalvergiftung, oder weniger, proportional zur Vergiftung.

Wurde das Bio-Filter einer Vergiftung ausgesetzt, kann während der Regenerierungszeit kein weiterer Giftstoff registriert werden. *Toxiguard* kann jedoch mit einem zweiten Filter versehen werden. Dieses Reservefilter, oder «Standby-Einheit», läuft parallel zum Hauptfilter, wird jedoch nur mit Nährlösung und Sauerstoff versehen. Bei Alarm wird das zu überwachende Abwasser dem Reservefilter zugeführt, welches die Überwachung sofort übernimmt. Nach seiner Regeneration dient dann das erste Filter als Reserve.

Für den Anschluss zusätzlicher Auswerteeinheiten oder eines Registriergerätes steht



- A: Luft
- AE: Belüfter
- AL: Alarm
- BF: Biofilter
- DO: Mess-Sonde für gelösten Sauerstoff
- DOT: Messwertgeber für gelösten Sauerstoff
- E: Industriabwasser
- LS: Grenzwertschalter
- OF: Überlauf
- P<sub>1</sub>: Pumpe für Nährlösung
- P<sub>2</sub>: Pumpe für Industriabwasser
- P<sub>3</sub>: Luftpumpe
- SS: Nährlösung
- T: Zeitschalter
- T': Zeit-Relais

Abb. 1: Eur-Control «Toxiguard»-Arbeitsprinzip

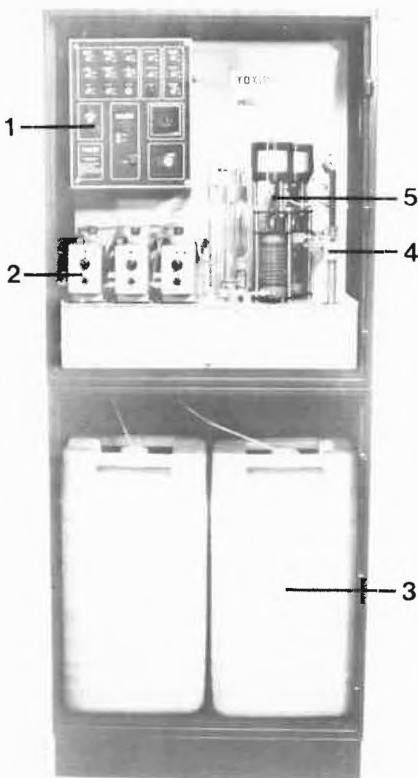


Abb. 2: Eur-Control «Toxiguard»

- 1 Steuertafel
- 2 Dosierpumpe
- 3 Nährlösungsbehälter
- 4 DO-Mess-Sonde
- 5 Biologisches Filter

ein kontinuierliches Ausgangssignal von 0–20 oder 4–20 mA zur Verfügung. Über einen eingebauten Grenzwertmelder kann Toxiguard auch mit einem Alarmsystem verbunden werden und gibt somit die Möglichkeit, Vergiftungen und Störungen rechtzeitig zu entdecken.

**Reaktion und Regeneration**

Cu: Bereich 2,5–50 mg/l

Niedrige pH-Werte: 2,4 – 3,4 – 4

Die Ansprache des Überwachungsgerätes auf Kupfer und niedrige pH-Werte ist in den Kurven als Änderung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff gegenüber der Zeit dargestellt. Die toxische Substanz oder physiochemische Eigenschaft wird bei Zeit 0 erstellt und 25 Min. später aufgehoben. Das Überwachungsgerät zeigt nach 5–6 Min. eine Zunahme des Gehaltes an gelöstem O<sub>2</sub> an. Die in Klammern angegebenen Zahlen entsprechen den Regenerationszeiten für die vollständige Erholung der Mikroorganismen im Filter ohne äusseren Einfluss.

Die Ansprache des Überwachungsgerätes gegenüber Kupfer, wie es in Abb. 4 für verschiedene Konzentrationen gezeigt wird, zeigt zunehmenden Gehalt an gelöstem Sauerstoff bei zunehmender Kupferkonzentration. Die biologische Tätigkeit ist

gehemmt und die Regenerationszeit nach Kurzzeitvergiftung variiert zwischen 50 Min. und 10 Std. Eine Kupferkonzentration von 1 mg pro Liter zeigte keine Wirkung. Die Komplexität der synthetischen Nährlösung und die Absorption des Kupfers durch die biologische Schicht im System bringen es mit sich, dass die Empfindlichkeit des Überwachungsgerätes ungefähr derjenigen der biologischen Phase in der Kläranlage entspricht.

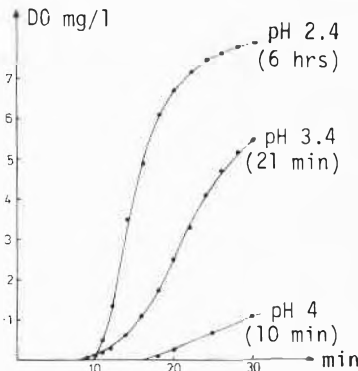


Abb. 3: Ansprache des Überwachungsgerätes auf niedrige pH-Werte

Langzeiteinfluss von Kupfer (5 Stunden) bei 2,5; 5 und 10 mg pro Liter ergibt das gleiche Resultat wie das Kurzzeitexperiment, aber die Erholungszeit des Filters erhöht sich auf ungefähr 10 Stunden.

Die hemmende Wirkung niedriger pH-Werte wird in Abb. 3 gezeigt. Die Reaktion des Überwachungsgerätes ist sehr viel stärker als diejenige für Kupfer, aber die Erholungszeit ist kürzer. Das System selbst wirkt als Puffer. Die biologische Masse absorbiert weder Hydroxyd noch Wasserstoffionen. Sogar ein Langzeiteinfluss bei pH4 fordert nur eine Regenerationszeit von 3 Stunden.

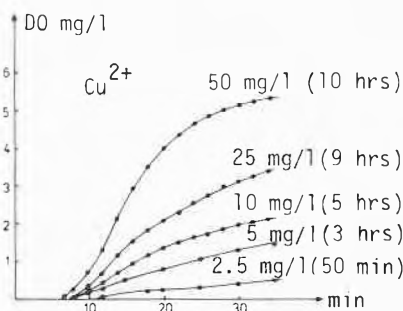


Abb. 4: Ansprache des Überwachungsgerätes auf Kupfer

Das beschriebene Gerät hat sich bereits in der Praxis bewährt und stösst vor allem in der Industrie auf zunehmendes Interesse.

Leserdienst 20

**Tragbares Wasser-Kontrollgerät**

Die Combibox CB 560 zeichnet sich durch eine besonders breite Vielfalt an Einsatz- und Messmöglichkeiten aus. An messbaren Parametern im Wasser und Abwasser enthält sie:

- O<sub>2</sub>-Konzentration
- pH/mV-Werte
- elektrolytische Leitfähigkeit (Salzlast)
- Temperatur

Jede der vier Komponenten kann durch Drucktasten-Betätigung wahlweise digital angezeigt werden. Nach der Eichung der einzelnen Messgrößen wird das Gehäuse mit einem stabilen Plexiglasfenster wasserdicht verschlossen. Isolierte Druckverschlüsse ermöglichen jedoch sowohl das Ein- und Ausschalten des Gerätes als auch das wahlweise Abrufen der Parameter bei geschlossenem Plexiglasfenster. Damit kann das Messgerät selbst bei nassem Wetter oder gar bei Dauerregen problemlos arbeiten.



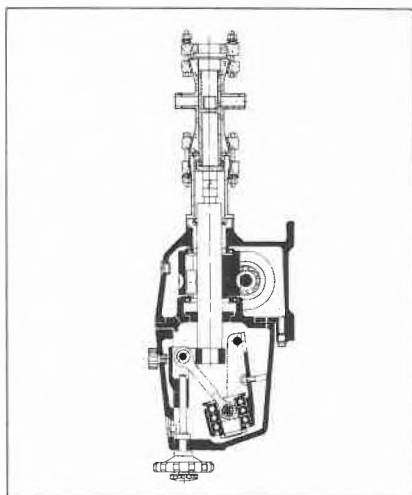
Das Gehäuse besteht aus grauem, stabilem Hart-PVC. Gewicht: 6,9 kg. Die Einheit wird durch internen Akku betrieben, welcher ca. 50 Std. Dauerbetrieb gewährleistet. Darüber hinaus besteht Netz-Alternative über Trafostecker, welcher zugleich zur Wiederaufladung des Akkus dient. Zum Messgerät gehört eine druckfeste Combi-Sonde, welche mit dem Messgerät eine apparative Einheit bildet. Die Combi-Sonde ist mit 5 m Kabel ausgerüstet (∅ 9 mm) und kann auf ca. 150 m verlängert werden. Der besondere Vorteil dieses Systems samt Kabel liegt in den kleinen Abmessungen der Sonde selbst und im kleinen Querschnitt des wasserdichten Kabels.

Leserdienst 21

**Jetzt auch ventillos arbeitende Dosier-Drehschieber-Kolbenpumpen aus Glas!**

Zur Dosierung niedrig- bis hochviskoser, aggressiver Medien für Labor und Technikum stehen jetzt auch Dosier-Drehschieber-Kolbenpumpen in Glasausführung zur Verfügung. Alle Teile des Pumpenkopfes einschliesslich Drehschieberkolben sind in Borosilikat-Glas gefertigt. Dichtungen PTFE.

Leistungsbereich: sechs Baugrößen NW 15–50 mit maximalen Fördermengen von 0–1700 l/h.



Die Drehschieber-Kolben-Dosierpumpen werden mittels oszillierend- und rotierend arbeitenden Triebwerken (nach dem Axial-Kolbenprinzip) angetrieben. Es ist eine stufenlose Veränderung der Kolbenhublänge von 0 bis max. während des Betriebes und im Stillstand gewährleistet.

Lieferbar als einfach- oder mehrfach-Aggregat in Reihenbauweise mit bis zu sechs Elementen bei gleichem Kurbelersatz und voller Auslastung. **Leserdienst 27**

**Vakuumregler für Destillationen**

Eine einfache Vakuumregelung beim Destillieren erlaubt ein neuer Vakuumregler. Er gleicht schwankenden Wasserdruck ohne Vakuumänderung aus und arbeitet dabei ohne Quecksilber. Das gewünschte Vakuum wird durch eine einfache Schraubbewegung millimetergenau eingestellt.



Der Manostat wird vor allem dort eingesetzt, wo Lösemittel im Halbvakuum abdestilliert werden müssen. Besonders wichtig ist er beim Destillieren am Rollverdampfer, wo täglich mehrere Liter Lösemittel abdestilliert werden. Durch die kontrollierten Bedingungen werden grosse Mengen an Lösemittel zurückgewonnen und belasten weder das Abwasser noch die Abläufe, die dadurch auch nicht mehr durch Explosionen gefährdet werden. **Leserdienst 28**

**ISCO-Photometrischer Durchfluss-analysator Modell UA 5**

Ein Detektor höchster Leistung für die Flüssigkeitschromatographie – so könnte man das UA 5 umschreiben. Aber das UA 5 kann mehr als «nur» Substanzpeaks erkennen, es erfasst sie quantitativ in 8 photometrischen Extinktionsbereichen von 2,0 bis 0,01 EE Vollausschlag und im 100% T-Bereich bei 13 wählbaren Wellenlängen von 254 bis 660 nm. Hohe Einstellgeschwindigkeit ist auch in den empfindlichen Messbereichen gewährleistet, und Mikrozellen bis zu 4 µl Volumen liefern die notwendige Auflösung bei HP-Techniken.

Die photometrische Leistungsfähigkeit wird durch methodische Vielseitigkeit noch unterstützt. In Verbindung mit dem Multiplexer-Expander kann die 2kanalige optische Einheit mit Durchflusszellen sowohl im 2-Strahl- wie auch im 2-Wellenlängenverfahren betrieben werden. Eine Säule gegen Referenz oder bei zwei verschiedenen Wellenlängen bzw. zwei Säulen bei gleicher oder verschiedener Wellenlänge zu betreiben, sind kein Messproblem. Adapter für Rechteckküvetten erlauben neben Durchflussmessungen auch die Behandlung diskreter Proben. Die Registrierung der Messergebnisse auf dem eingebauten Schreiber sind je nach Verfahren entsprechend gekennzeichnet. Die Kombination mit einem Fraktionensammler und einer Elutionspumpe machen das Chromatographiesystem komplett. Mit Hilfe des Peak-Separators des UA 5 ist der Fraktionensammler so ansteuerbar, dass einzelne Fraktionen auch separat aufgefangen werden (Peakfraktionierung).

Besonders hervorzuheben ist die Vielseitigkeit des UA 5. Neben den chromatographischen Techniken dient es auch bei der Elektrophorese als photometrischer Analysator.

Damit nicht genug. Das UA 5 kann in Verbindung mit einem Dichtegradienten-Fraktionator auch zur Analyse von Trennungen im Dichtegradienten bei der Zentrifugation eingesetzt werden, indem der Inhalt der Zentrifugenröhrchen durch eine Spezialküvette befördert wird, die ihrerseits in die optische Einheit des UA 5 passt und damit alle Möglichkeiten des UA 5 auch für diese Technik erschliesst.

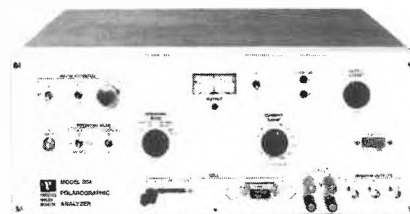
Vielseitigkeit und photometrische Zuverlässigkeit bei konzentrationsproportionaler Registrierung sind gute Gründe dafür, sich die Möglichkeiten dieses Gerätes demonstrieren zu lassen. **Leserdienst 29**

**Polarographische Analyse – preiswert wie noch nie!**

Das Modell 364 ist die jüngste Ergänzung unserer elektro-chemischen Instrumente. Es ist in der Lage, folgende Analysen durchzuführen:

- DC Polarography,
- sampled DC Polarography,
- Pulse Polarography,
- Differential Pulse Polarography.

Es enthält auch einen ± 10 V, 0,5 mA Potentiostaten. Die Bedienungsskala ist auf ein Minimum von Knöpfen beschränkt, um eine einfache und sichere Bedienung zu gewährleisten. Tropfzeit und Modulations-Amplitude sind fest vorgegeben.



Der niedrige Preis erlaubt es, dass dieses Gerät sowohl in Ausbildungslabors als auch für Anwendungen in der Qualitätskontrolle eingesetzt werden kann.

**Leserdienst 30**

**Mikroprozessor für Atomabsorption, eine Spielerei?**

Das IL 651 ist mit einem besonders leistungsfähigen Mikroprozessor ausgerüstet. Seine Programme sind auf die spezifischen Anforderungen der Atomabsorption abgestimmt. Er rechnet Eichkurven und statistische Funktionen wie Mittelwert, Standardabweichung und Regression. Er kontrolliert das Spektrometer selbst und steuert den eingebauten Drucker.

STATISTICS		
CON 01	29.53	.0474
02	29.55	.0451
03	29.49	.0434
04	29.48	.0490
05	29.49	.0458
MEAN	29.51	.0461
SD	00.03	.0022
RSD	00.09	04.70

Der Mikroprozessor im IL 651 ist tatsächlich mehr als eine Spielerei.

Erfahren Sie mehr über das erstaunliche IL 651 durch **Leserdienst 31**

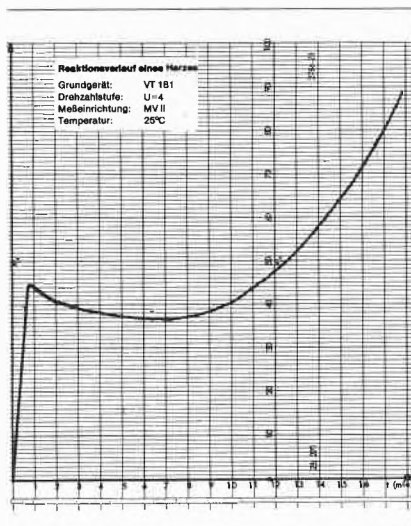
**Preiswertes schreibendes Viskosimeter**

Seine Viscotester-Modelle bringt Haake Karlsruhe jetzt mit einer anwendungstechnisch hochinteressanten Variante heraus.



Viscotester VT 181 mit x-t-Schreiber und Thermostat F 3-S

Alle Grundgeräte können mit einem Schreibanschluss geliefert werden. Möglich wird das durch einen eingebauten elektronischen Messwertwandler, der über eine Anschlussbox Daten an jeden handelsüblichen Kompensationschreiber abgibt. Die Vorteile liegen auf der Hand, ergibt sich aus dieser Kombination doch nach Angaben von Haake das zur Zeit preiswerteste registrierende Viskometer. Solche schreibenden Geräte werden vor allem dort gebraucht, wo der Viskositätsverlauf zeitabhängig registriert werden muss. Typische Einsatzfälle dafür sind z.B. Untersuchungen bei der Aushärtung von Harzen, chemischen Reaktionsabläufen oder Verkleisterungen von Stärken. Interessant ist diese Kombination auch in allen Fällen, wo Messergebnisse aus Gründen der Qualitätskontrolle oder der Beweissicherung festgehalten werden müssen.



Reaktionsverlauf eines Harzes bei 25°C gemessen mit Viscotester VT 181 bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 41 s<sup>-1</sup>

Noch ein Wort zu den Kosten: Haake gibt den Mehraufwand, um aus einem anzeigenden Viscotester eine anzeigende und schreibende Kombination zu machen, mit «unter 1000,- DM» an. Das passt sicherlich in viele Investitionsbudgets. Übrigens hat man in Karlsruhe (Dieselstrasse 6) über den Viscotester eine informative Druckschrift für alle Interessenten bereitliegen. Anfordern mit: **Leserdienst 32**

**Weissgradmessungen mit dem Leukometer III**

Das Problem: Slogans wie solche vom strahlenden Weiss sind uns allen bekannt. Dass sie belächelt werden, geschieht nicht ganz zu Recht. Machen Sie den Versuch, und vergleichen Sie einmal weisse Papierbogen verschiedener Herkunft. Sie werden schnell feststellen, dass tatsächlich zum Teil beträchtliche Unterschiede bestehen. Jedem Techniker ist bekannt, dass diese Unterschiede von verschiedenen Betrachtern verschieden wahrgenommen werden und dass nur ein zuverlässiges Messgerät objektive Werte liefern kann. Ein solches Messgerät ist das *Leukometer III* der Dr. Bruno Lange GmbH.



Das Prinzip: Sechs ringförmig angeordnete Lampen beleuchten diffus die zu messende Fläche. Das von ihr zurückgestrahlte Licht gelangt über eine Optik zu einem Strahlungsempfänger. Der gemessene Wert wird nach entsprechender Verstärkung digital angezeigt. Zur Ausschaltung spektraler Einflüsse können Farbfiler in den Strahlengang geschwenkt werden.

Die Handhabung: Das Gerät muss zunächst auf ein Baryt-Weissnormal geeicht werden. Diese Standardeinstellung wird durch Auflegen des Normals auf den runden Leukometer-Messkopf (im Bild rechts) und Betätigen von zwei Drehknöpfen an der *Universal-Messeinheit UME 1* vorgenommen. Danach ist jede Messung höchst einfach: Probe auf den Messkopf auflegen – Messwert ablesen. Die Proben müssen einen Durchmesser haben, der grösser als 40 mm ist. Für kleinere Proben steht der *Remissionsmesskopf LR 90* (im Bild links) zur Verfügung. Das Anzeigegerät ist in diesem Fall das gleiche wie beim Leukometer-Messkopf. Für weitergehende Messungen

liefert der Hersteller ein grosses Sortiment an Zubehör, z.B. Arbeitsstandards, definiert von Weiss bis Schwarz.

Die Einsatzmöglichkeiten: Es gibt kaum einen Industriezweig, der nicht Weissgradmessungen durchzuführen hat: Kunststoff-Industrie (z.B. Folien und Pulver), chemische Industrie (z.B. Lacke, Fasern, Pulver), Eloxal-Industrie, Holz-Industrie, ja sogar Nahrungsmittel-Industrie (z.B. Mehl) und Kaffee- und Kakao-Industrie (Überwachung des Röstgrades).

Fazit: Das Leukometer III sagt dem Anwender exakt, wie weiss sein weisses Produkt ist. **Leserdienst 33**

**Gleichspannungs-Speisegeräte**

Camag brachte zwei *moderne Gleichspannungs-Speisegeräte* heraus, die für eine Vielzahl von Elektrophorese-Techniken geeignet sind.



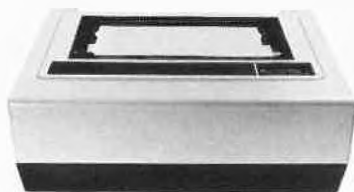
Das eine Gerät hat die Betriebsdaten: Ausgangsspannung 0–1000 Volt, Ausgangsstromstärke 0,5–100 mA, Ausgangsleistung 0,2–100 Watt. Alle drei Arten sind stufenlos einstellbar und zuverlässig stabilisiert. Besonders interessant ist die Möglichkeit, einen der Werte, z.B. Watt, einzustellen und für die beiden anderen, Stromstärke und Spannung, Grenzwerte vorzuwählen, die dann im Betrieb nicht überschritten werden. Eine Zeitvorwahl erlaubt die Einstellung 10 bis 120 Minuten sowie Dauerbetrieb. Ausgangsstromstärke bzw. Spannung werden durch ein Digitalmessgerät angezeigt. Das Gerät ist kurzschlussicher und mit dem Camag Sicherheitssystem ausgestattet.

Bei dem anderen Gerät beträgt die Ausgangsspannung 0–500 Volt, und es ist nicht mit einer Leistungsstabilisierung ausgestattet. Alle anderen Daten und Eigenschaften sind die gleichen wie beim 1000-V-Gerät. **Leserdienst 34**

**Der neue «stored-force» Druckkopf von Facit schreibt 250 Z/Sek. und bleibt kühl**

Ein revolutionärer Druckkopf ist das Schlüsselement im neuen Facit 4540 Printer. Dieser ist mit Druckhämmern ausgerüstet anstelle von Nadeln oder Drähten und auf einem «stored-force» Prinzip aufgebaut: Die einzelnen Hämmer sind an

flexiblen Armen montiert und werden im Ruhebetrieb dauernd angezogen. Für jeden Anschlag wird der Haltestrom unterbrochen. Die Leistungsaufnahme ist dadurch ein Bruchteil herkömmlicher Matrix-Printer.



Dank diesem Verfahren konnte ein äusserst kompakter und leichter Druckkopf entwickelt werden. Die Lebensdauer entspricht 500 Millionen Zeichen, was bei normaler Anwendung in ca. 5 Jahren erreicht wird. Da keine mechanischen Justagen notwendig sind, ist der Kopf absolut wartungsfrei. Er stellt sich auf verschiedene Anzahl Kopien automatisch ein.

Die interne Elektronik des Druckers ist durch Mikroprozessoren kontrolliert. Verschiedene Interfaces sind lieferbar und machen den Facit 4540 sehr anpassungsfähig an viele Systeme mit grossem Druckvolumen. Insgesamt 12 Charaktergeneratoren sind lieferbar, unter anderen auch OCR-A-Schrift. **Leserdienst 44**

## Neue Firmenschriften

### Neue, erweiterte Polyglykol-Broschüre von Hoechst

Die verschiedenen Eigenschaften, wie Wasserlöslichkeit und physiologische Unbedenklichkeit, verbunden mit hoher chemischer und mikrobiologischer Reinheit, sowie die Vielfalt der Konsistenzen haben den Polyäthylenglykolen (PEG) Eingang in die unterschiedlichsten Industriebereiche verschafft. Eine neue Broschüre der Hoechst Aktiengesellschaft gibt umfassend Auskunft über Anwendungsmöglichkeiten in der Pharmazie, Textil- und Lederwarenindustrie, Gummi-Verarbeitung, Keramik, Kosmetikindustrie, Viskoseverarbeitung und vielen anderen Gebieten.

Die Broschüre unterrichtet über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Polyglykole und geht auf alle bis heute bekannten Anwendungsmöglichkeiten ein. 13 Kapitel wurden neu aufgenommen und 9 wesentlich erweitert. Zugleich bietet sie durch klare Gliederung und ein Stichwortverzeichnis mit 285 Sachbegriffen eine rasche Orientierung. Durch 152 Literatur- und Patentangaben wird eine Vertiefung des Stoffes erleichtert.

### Elektrooptische Niveaugrenzwertgeber mit automatischer Selbstüberwachung

Die Firma Hectronic AG in Buchs/Aarau erfüllt alle Anforderungen nach höchster Sicherheit bei der Erfassung von Niveaus. Die im elektrooptischen Prinzip einzigartig realisierte flüssigkeitsanaloge Selbstprüfung garantiert mit höchster Wahrscheinlichkeit das sichere Ansprechen bei steigendem Flüssigkeitspegel.

Die neuen Sondentypen XE und XA sind äusserst korrosionsfest und können in den meisten chemischen Flüssigkeiten eingesetzt werden.

Kleine Abmessungen, solide Bauart und bewährte Ausführung der Montagebauteile erleichtern den Einbau auch in bereits bestehende Behälter. Die dazugehörigen Steuergeräte mit (Ex)sD eigensicheren Sondenstromkreisen sind besonders für die Bedürfnisse von Spezialfüllsicherungen und Leckwarneinrichtungen ausgelegt.

**Leserdienst 45**

### Pressor Handdruckgerät

Madag/Pressor bringt ein neues vielseitiges Handdruckgerät P 14HB auf den Markt. Es dient zum Drucken von Mustern und Kleinserien, zum Schweißen von Beuteln und Blistern, zum Pressen, Stempeln und Bohren.

Die Broschüre «Polyglykole Hoechst, Eigenschaften und Anwendungsgebiete der Polyäthylenglykole» enthält 56 Seiten, 18 Abbildungen und 5 Tabellen. Sie ist kostenlos erhältlich mit: **Leserdienst 48**

### Widerstandsthermometer für besondere Anwendungen

heisst der neue Katalog von W. C. Heraeus. Es werden Widerstandsthermometer für besondere Messaufgaben dargestellt, die von der Normung bislang nicht erfasst worden sind.

Die Genauigkeit einer Temperaturmessung hängt oftmals entscheidend davon ab, dass Form und Abmessungen des Messfühlers der betreffenden Messaufgabe optimal angepasst sind. Im Laufe jahrzehntelanger Erfahrung sind Widerstandsthermometer in einer Vielzahl spezieller Ausführungen entstanden. Der Katalog W4 kann natürlich nur einen bescheidenen Ausschnitt davon wiedergeben. Interessenten erhalten ihn kostenlos mit **Leserdienst 49**

Die Druckarbeit erfolgt im Prägefolien-Druck, daher ist rascher Farbwechsel, Druckbildwechsel, saubere Arbeit auf verschiedenste Werkstoffe gewährleistet. Der Umbau von einem Anwendungszweck zum andern ist mit wenigen Handgriffen möglich.

Die Druckfläche beträgt  $100 \times 120 \text{ mm}^2$ , der erzielbare Druck bis  $3 \cdot 10^8 \text{ N}$ . Viele Zusatzgeräte erweitern den Anwendungsbereich. Er reicht von der Papeterie bis zum Kunststoffverarbeiter, von der Elektromontageabteilung bis zum Pharmalabor, von der Schuh- bis zur Fahrzeugindustrie.

**Leserdienst 46**

### Neue Lieferfirma für «neodisher»-Spezial-Reinigungsprodukte

Im Zuge der Erweiterung der Verkaufstätigkeiten auf dem Schweizermarkt, hat die neu gegründete Sanaclean AG, Gewerbestrasse 5, 6314 Unterägeri, die Generalvertretung für die seit über 15 Jahren im Labor- und Spitalsektor bestens bekannten «neodisher»-Spezial-Spül- und Reinigungsprodukte übernommen.

Das umfangreiche «neodisher»-Produktprogramm für die maschinelle und manuelle Reinigung von Laborglaswaren, OP-Instrumenten, Anästhesieutensilien, Tierkäfige usw. bietet in vielen Anwendungsbereichen die Lösung der speziellen Reinigungsprobleme. Zusätzlich steht die Sanaclean AG mit ausgebildeten Spezialisten für alle Reinigungsfragen gerne zur Verfügung.

**Leserdienst 47**

### Neuer Preis- und Lagerkatalog

Jumo Mess- & Regeltechnik AG, Stäfa, hat soeben ihren neuen Preis- und Lagerkatalog herausgebracht. Dieses umfangreiche Werk (ca. 2000 Lagerpositionen) dient dem interessierten Praktiker bei der Verfassung von Projekten als wertvolles Hilfsmittel hinsichtlich der Evaluation von industriellen Mess-, Regel- und Registriergeräten und dem entsprechenden Zubehör. Es gibt erschöpfend Auskunft über Preise in sFr. sowie Lieferzeiten. Weit aus die meisten der angeführten Artikel sind ab Lager erhältlich bzw. kurzfristig abrufbar.

Fordern Sie kostenlos Ihr eigenes Exemplar an mit **Leserdienst 50**

### Produktkatalog '78 von Senn Chemicals

Der Produktkatalog 1978 von Senn Chemicals ist erschienen. Das Fabrikationsprogramm umfasst 1500 chemisch reine Verbindungen aus den Gebieten der Kohlenhydrate, Aminosäuren, Alkaloide, Peptide,

Lipide, Toxine und Flechtenstoffe. Gegenüber dem Vorjahr sind die Gruppen der Lipide und biologisch aktiven Peptide stark in den Vordergrund gerückt. Das Angebot von Senn Chemicals umfasst

eine breite Palette interessanter Verbindungen. Die Hauptgruppen sind im Katalog am Schlusse nochmals separat zusammengefasst um die Übersicht zu verbessern und ein schnelles Auffinden einer gesuchten

Substanz zu ermöglichen. Senn Chemicals bürgt als Hersteller qualifizierter Produkte für höchste Qualität und prompte Lieferung. Interessenten wird der Katalog gratis abgegeben mit  
Leserdienst 51

## Bayer baut für die Zukunft

*Im neuesten deutschen Bayer-Werk in Brunsbüttel konnte Ende letzten Jahres die erste Produktionsanlage ihren Betrieb aufnehmen. Das Werk, dessen Vollausbau bei «zügig durchgeführter Investitionstätigkeit» in zirka 50 Jahren erreicht sein soll, wird dann nach Schätzung von Bayer 10000 bis 12000 Mitarbeiter beschäftigen.*

Infolge begrenzter Raumreserven in ihren vier Werken Leverkusen, Dormagen, Ürdingen und Elberfeld entschloss sich die Bayer AG Ende der 60er Jahre zur Gründung eines neuen Werkes, das dem heutigen Stand der Technologie und den langfristigen Aufgaben eines Chemiekonzerns Rechnung trägt. Nach umfangreichen Standortstudien fiel die Wahl auf Brunsbüttel, ungefähr 60 km nordwestlich von Hamburg, am Zusammenfluss von Elbe und Nord-Ostsee-Kanal gelegen. Ausschlag zu diesem Entscheid gaben vor allem Vorteile wie exportgünstige Küstenlage, ausreichende Landreserven, günstige Voraussetzungen für eine optimale Lösung zum Schutz der Umwelt, grosses Arbeitskräfte-

angebot, sowie die Bereitschaft der einzelnen Behörden, eine auf industrielle und menschliche Bedürfnisse gleichermaßen zugeschnittene Infrastruktur zu schaffen. Daneben bestehen grosse Möglichkeiten zur Entwicklung eines industriellen Verbundsystems, sind doch neben der Bayer AG in Brunsbüttel bereits folgende Firmen angesiedelt:

- Kali-Chemie AG, Hannover, Hersteller von Düngemitteln
- ELF-Bitumen-Werke GmbH & Co.
- Condea-Chemie GmbH (Gemeinschaftsunternehmung der deutschen Texaco AG und der amerikanischen Firma Conoco)
- Veba-Chemie AG

- Schelde Chemie Brunsbüttel GmbH (gemeinsame Tochtergesellschaft von Ciba-Geigy AG und Bayer AG).

Für das Bundesland Schleswig-Holstein und speziell für die Region Brunsbüttel ist diese Industrieansiedlung von ausserordentlicher Bedeutung, wirkt sie doch stabilisierend auf die Abwanderung einheimischer Arbeitskräfte.

### Planung und Realisierung

Nachdem im Januar 1972 zwischen der Landesregierung von Schleswig-Holstein und der Bayer AG ein Ansiedlungsvertrag über 3,75 Mio. m<sup>2</sup> Werksfläche und 450000 m<sup>2</sup> Optionsfläche abgeschlossen werden konnte, begann man mit der Erstellung eines generellen Werkrahmenplanes. Das eigentliche Werksareal, zirka 75% der erworbenen Fläche, wurde dabei durch ein Rastersystem in funktionsgerechte Flächen aufgeteilt. Die Geometrie und Ordnung dieses Systems hatten dabei allen Anforderungen des Verkehrs, der Ver- und Entsorgung über Strasse, Schiene, Wasser und Rohrbrücken sowie der Sicherheit Rechnung zu tragen.

Vor Beginn der eigentlichen Bauarbeiten musste das auf Sumpfgelände liegende Areal mit einer zirka 2 m hohen Sandschicht aufgeschüttet werden. Dies geschah mittels Aufspülen eines Sand-Wasser-Gemisches im Verhältnis 1:10, wobei ungefähr 8 Mio. m<sup>3</sup> Sand benötigt wurden. Nach dem Abklingen der Primärsetzung konnte im Herbst 1974 die erste Bauetappe in Angriff genommen werden. Diese umfasst neben Bauten für die Werksinfrastruktur (Energieversorgung, Werkstätten, Kläranlage, Verwaltungs- und Sozialgebäude usw.) einen Produktionskomplex zur Herstellung von Toluylendiisocyanat (TDI), das unter dem Markennamen®Desmodur T vertrieben wird. Diese Anlage wird ausschliesslich zur Herstellung von TDI verwendet und setzt sich aus vier Produktionsbetrieben und einem Versandbetrieb zusammen:

- *Reformer-Anlage:* Die erforderlichen Ausgangsstoffe Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden mittels *Steam-cracking* und nachgeschalteter Tieftemperaturzerlegung aus Naphta gewonnen.

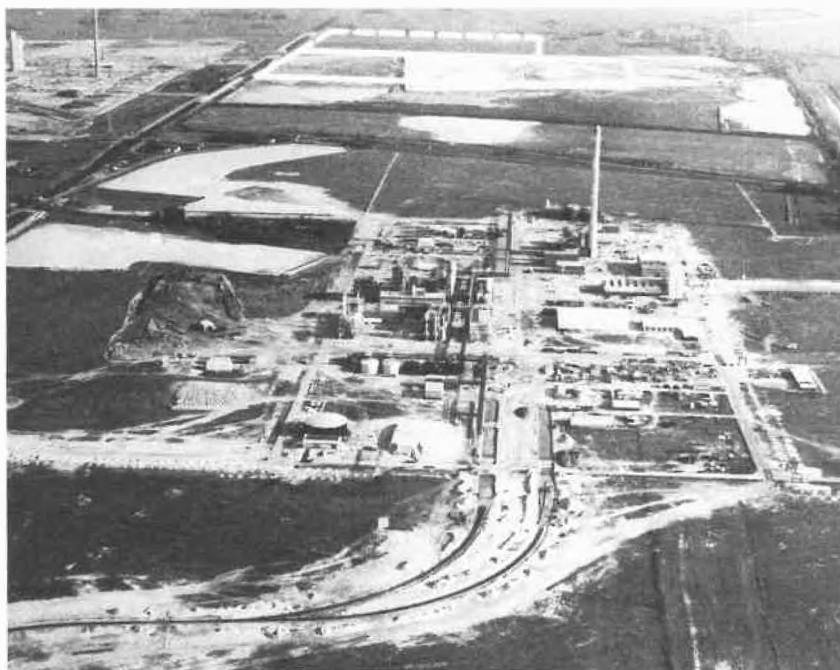


Abb. 1: Das fünfte deutsche Bayerwerk: Brunsbüttel

Die 1. Ausbaustufe für das fünfte deutsche Bayerwerk in Brunsbüttel ist fertiggestellt, die Produktionsanlage zur Herstellung von Desmodur T80 der Sparte Polyurethane in Betrieb genommen worden. Auf dem 265 Hektar grossen Gelände entstehen jetzt in der 2. und 3. Ausbaustufe Betriebe zur Herstellung von Farbstoffen und Kautschuk-Chemikalien. Im Hintergrund (umrandet) befindet sich das 55 Hektar grosse Gelände der Schelde Chemie Brunsbüttel GmbH - eine Gemeinschaftsgründung der Ciba-Geigy AG, Basel, und der Bayer AG -, die hier ein Werk zur Herstellung von Farbstoff-Vorprodukten errichtet.

Foto: Bayer AG



Abb. 2: TDI-Produktionsanlage.

Foto: Bayer AG

- *DNT-Anlage*: Das ebenfalls zur Herstellung notwendige Toluylendiamin (TDA) wird durch Nitrierung von Toluol zum Dinitrotoluol und anschließender Reduktion mit Wasserstoff erhalten. Die aus dem Prozess anfallende verdünnte Schwefelsäure wird aufkonzentriert und wiederum der Nitrierung zugeführt.
- *TDI-Anlage*: Umsetzung von TDA mit Phosgen zum TDI. Das Phosgen wird zuvor aus Kohlenmonoxid und Chlor gewonnen. Während das anfallende Nebenprodukt TDI-Polymerisat dank seinem hohen Heizwert in einem Kraftwerk verwertet werden kann, erfolgt die Rückführung des Chlorwasserstoffes nach dem Einleiten in Wasser und anschließender
- *Salzsäure-Elektrolyse* in den Produktionskreislauf.
- *Rohstoff- und Versandbetrieb*: Wartung und Überwachung des Rohstoffeingangs, des TDI-Versands und der Tanklager.

Der Anlage angegliedert ist das Polyurethan-Betriebslabor, welches die Rohstoffe, Verfahrensabläufe und das Endprodukt chemisch überwacht.

Die in Brunsbüttel Ende letzten Jahres in Betrieb genommene Anlage, die den heutigen ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten Rechnung trägt, produziert jährlich 45000 t TDI.

## Chemie-Wirtschaft

### Deutsche Chemiewirtschaft hat es schwer

Der Präsident des Verbandes der Chemischen Industrie, Prof. Dr. Matthias Seefelder (BASF), traf vor der Wirtschaftspresse die pessimistische Feststellung, dass das Jahr 1977 nicht nur enttäuscht, sondern der Chemie ein Wachstum beschert habe, das hinter dem der Gesamtindustrie zurückgeblieben sei. Zum ersten Male in der Geschichte des deutschen Industrie-Paradesah sah sich ihr Präsident zu der unmissverständlichen Aussage genötigt: «Wir stehen mit dem Rücken an der Wand.» Denn im abgelaufenen Jahr schloss die Branche nur mit einem Plus von 1,5% ab = 85,5 Mrd. DM, nachdem 1976 mit +13,2% = 84,33 Mrd. DM in etwa der Vorjahresverlust von -10,7% =

Die in der Entstehung begriffene zweite Ausbaustufe umfasst einen Produktionskomplex zur Herstellung von Azo-Farbstoffen und ein angegliedertes Hochregallager. Geplant ist ein jährlicher Ausstoss von 4000-5000 t Handelsfarbstoffen. Die dritte Ausbaustufe, die in Angriff genommen werden soll, ist eine Fabrikationsanlage zur Herstellung von Alterungsmitteln für die Gummiindustrie.

### Schelde Chemie Brunsbüttel GmbH

Diese Gemeinschaftsgründung der Ciba-Geigy AG, Basel, und der Bayer AG, Leverkusen, hat gemäss einer Grundsatzvereinbarung zwischen den beiden Firmen den Zweck, organische Zwischenprodukte, speziell Farbstoffvorprodukte, für den Bedarf der Muttergesellschaften und des Marktes herzustellen. Der Vertrieb der

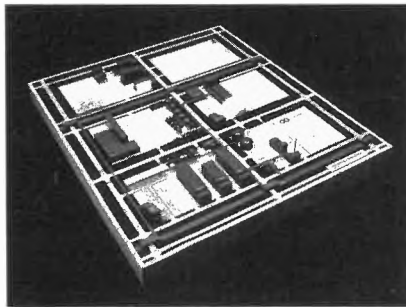


Abb. 3: Modell des ersten Werkes der Schelde Chemie Brunsbüttel GmbH

Das Werksmodell der Schelde Chemie Brunsbüttel GmbH – eine Gemeinschaftsgründung der Ciba-Geigy AG, Basel, und der Bayer AG – zeigt links den gesamten Produktionsbereich, vorne rechts sind die Umweltschutzanlagen und in der Mitte rechts die Verwaltungs-, Werkstatt- sowie Sozialeinrichtungen zu sehen.

Foto: Bayer AG

74,53 Mrd. DM wettgemacht worden war. Grosse Sorge bereitet das Inlandsgeschäft: 1975 mit 43,39 Mrd. auf ein Minus von 6,8% abgesunken, erholte es sich 1976 zwar auf 53,96 Mrd. DM = +9,3%, kam aber 1977 mit 54,5 Mrd. nur auf 1% Zunahme. Ein lautes Alarmzeichen ist das Ausfuhrergebnis mit 31 Mrd. DM oder nur +2%. Auf beiden Märkten hielt das Jahr 1977 böse Überraschungen bereit: Einbussen im Faser- und Massenkunststoff-Bereich, Lohnerhöhungen, Inflation allgemein, Dollarzerfall, Preisrückschläge, Währungsverluste. In ihrer Folge stieg ein Konkurrenzfaktor für die deutsche Chemie: die Einfuhr ausländischer Erzeugnisse. 1975 noch rückläufig (-16,5%), schnellte sie 1976 mit +23,2% hinauf und zeigte 1977 mit 18,3 Mrd. DM immerhin +5%.

Eine Prognose für 1978 lehnte der VCI-

Präsident ironisch ab: «Die Tatsache, dass im vergangenen Jahr die Prognosen mehrmals nach unten korrigiert werden mussten, bestärkt mich in der Meinung, dass unser prognostisches Instrumentarium schlicht unzureichend ist.» Ernst appellierte er an die Tarifpartner, nur vertretbare Forderungen zu stellen. Die Bundesrepublik Deutschland könne sich die Rolle, in der internationalen Lohnkostenskala Spitzenreiter zu spielen, nicht mehr lange leisten; zudem brauche die Chemie Geld für lebensnotwendige Investitionen, die sie weiterhin nicht einschränken wolle, genausowenig wie die Mittel für Forschung und Entwicklung (Durchschnitt 4,5 Mrd. DM).

Die Chemische Industrie ist von 1977 enttäuscht und für 1978 illusionslos, aber sie gibt sich nicht entmutigt.

Die Chemische Industrie ist von 1977 enttäuscht und für 1978 illusionslos, aber sie gibt sich nicht entmutigt.

Obwohl das Investitionsvolumen der kommenden Jahre vorwiegend von der konjunkturellen Entwicklung abhängig gemacht wird, hofft man bei Bayer, dass sich Brunsbüttel mittelfristig mit systematisch verbesserter Infrastruktur zu einem auch in ökonomischer Hinsicht wettbewerbsfähigen Standort entwickelt.

Chr. Müller

D.de St.

Wir sind ein führendes **Produktions- und Handels-**  
**unternehmen der**

### **Kosmetikindustrie**

im **Grossraum Zürich**, mit Niederlassungen in mehreren andern Ländern. Als Nachfolger des heutigen Direktors, welcher pensioniert wird, aber dem Unternehmen weiterhin beratend zur Verfügung stehen wird, suchen wir den

## **technisch-wissenschaftlichen Direktor**

Er ist im Idealfall

### **Pharmazeut oder Chemiker**

mit Industrieerfahrung in der Entwicklung und Produktion von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Produkten, nicht unter 35 Jahren alt, mit fundierten Englisch- und wenn möglich auch Französischkenntnissen. Er sollte in der Praxis die Fähigkeit, einen grösseren Mitarbeiterstab leiten zu können, bewiesen haben und in der Lage sein, mit seinem Team sowohl die bestehenden Produkte herzustellen, weiter zu verbessern und für eine gleichbleibende Qualität zu garantieren, wie auch neue Produkte auf wissenschaftlich fundierter Basis bis zur Marktreife zu entwickeln.

Er ist unmittelbar der obersten Geschäftsleitung unterstellt und verfügt, nach einer Einarbeitungsphase, über sehr grosse Kompetenzen. Das Salär ist der gehobenen Position entsprechend hoch.

Galenische Probleme, speziell der modernen Emulsionstechnik, sind von wesentlicher Bedeutung. Selbstverständlich ergibt sich auch ein wesentlicher Anteil an Aufgaben in Randgebieten, wie Mikrobiologie, Biochemie, sowie in der Administration und Organisation auf Direktionsebene, als auch koordinative Funktionen mit andern Bereichen, speziell mit dem Marketing.

Falls Sie diese Aufgabe anspricht, erteilt Ihnen unser beauftragter Personalberater gerne unverbindlich und diskret alle gewünschten weiteren Auskünfte und bespricht das weitere Vorgehen mit Ihnen. Für Ihre schriftliche Bewerbung bitten wir Sie, einen Lebenslauf, Zeugniskopien und einen kurzen handschriftlichen Brief (nicht Filzstift) einzureichen. Sperrvermerke bezüglich der Weiterleitung an bestimmte Firmen werden strengstens beachtet.

**Dr. A. Gaugler**  
Alfred Escher-Strasse 26  
**8002 Zürich**

Tel. (01) 201 16 36,  
Montag bis Freitag  
11-12 und 16-18 Uhr.

Inseraten-Kenn-Nr. 1024

Wir sind eine Produktionsgesellschaft in der Region Basel und beschäftigen uns mit der Herstellung und dem Verkauf von vorwiegend bituminösen Baustoffen.

Einem initiativen

## **Chemiker HTL**

bieten wir die Leitung unseres Entwicklungs- und Betriebs- sowie Servicelabors an.

Wir bieten:

- zeitgemässe Arbeitsbedingungen
- gute Sozialleistungen

Wir erwarten:

- Freude an der Entwicklung und Gestaltung vorhandener und neuer Produkte
- Selbständigkeit
- Führungsqualitäten
- Organisationstalent

Erfahrung mit bituminösen Baustoffen sind von Vorteil, aber keine Bedingung.

Wenn Sie sich für diese Position interessieren, dann setzen Sie sich bitte mit uns in Verbindung. Wir erwarten gerne Ihre Bewerbung.

*Chemisch-Technische Werke AG 4132 Muttenz  
Telefon 061 614400*

## **Mit Ihrer Stellenanzeige erreichen Sie Tausende von Lesern aus dem Chemiebereich und verwandten Gebieten:**

Preis: Fr. 2.80 pro mm/Zeile  
(83 mm breit, 1 mm hoch)

Dieses Inserat würde z. B. Fr. 280.- kosten.

Anzeigenschluss ist jeweils 14 Tage vor Erscheinen (gewöhnlich am 1. des Monats)

Weitere Auskünfte erteilen Ihnen gerne die Sachbearbeiter.

Brunner Verlag AG, Postfach  
8036 Zürich, Tel. 01 242 7330



# Forschung, Wissenschaft

## Ozonschicht und stratosphärisches Spurengassystem

Gefährdet der Mensch die Ozonschicht?

H. U. Dütsch \*

Laboratorium für Atmosphärenphysik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

### Abstract

During the last 12 years it has become evident that the "classical" photochemical theory by which Chapman explained in 1930 the atmospheric ozone layer with a stratospheric maximum does not give full representation of the important processes. However, the subsequent developments of the theory do not question the fact that transport processes considerably modify the photochemical ozone distribution. In the lower stratosphere they determine the distribution while above a transition layer where transport and photochemistry are of comparable importance, i.e. above 30–35 km, the latter is predominant.

It has become clear that ozone is not predominantly destroyed by direct reaction with atomic oxygen but rather by catalytic cycles involving different groups of radicals ( $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{ClO}_x$ ). Those radicals are formed either by reaction of (ozone produced) excited oxygen atoms with or by photodissociation (by UV-radiation already absorbed in the stratosphere) of otherwise rather stable compounds. Strong coupling between the different radical groups and also transport processes acting on all of its members further complicate the rather complex system.

While the *Chapman* theory did not predict any human influence on the ozone layer the new photochemical system points to its vulnerability. Some of the parent substances are either of anthropogenic origin or their natural formation may be anthropogenically influenced (CFM- and fertilizer problem); it is also possible that radicals are directly injected into the stratosphere (SST-problem). An anthropogenic reduction of the ozone layer is thus a real possibility and accelerated research on the complex system is therefore urgently needed, especially as the biological or climatic consequences of changes in the ozone layer are only extremely poorly known.

### 1. Einleitung

Das an der Erdoberfläche beobachtete Sonnenspektrum bricht kurz unterhalb 300 nm ab (Abb. 1). Die Tatsache, dass diese kurzwellige Grenze sich mit der Sonnenhöhe verändert, zeigt, dass der Abbruch nicht eine Eigenschaft der extraterrestrischen Sonnenstrahlung ist, sondern durch die Einwirkung der Erdatmosphäre bedingt wird. Nachdem *Harley* um 1880 die starke Absorption des Ozons zwischen 200 und 300 nm entdeckt hatte, lag es nahe, dieses Spurengas, dessen Anwesenheit in der Luft schon vorher festgestellt worden war, verantwortlich zu machen. Erst 1921 konnten aber *Fabry* und *Buisson* eindeutig nachweisen, dass das kurzwellige Ende des Sonnenspektrums durch die Ozonabsorption allein bestimmt wird,

\* Prof. Dr. H. U. Dütsch, Atmosphärenphysik ETH, Hönggerberg HPP, CH-8093 Zürich

und gleichzeitig eine Methode zur Messung des sogenannten Gesamtzons, d.h. der gesamten in der vertikalen Säule vorhandenen Ozonmenge entwickeln.

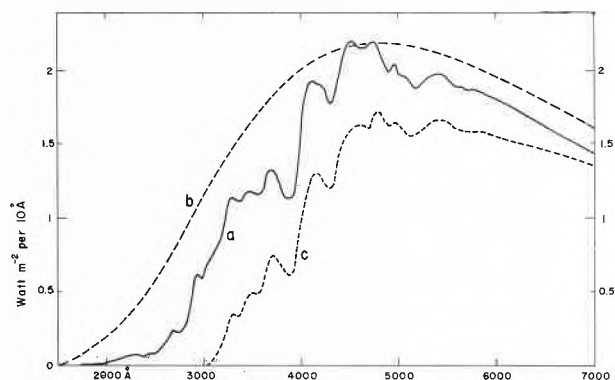


Abb. 1: Strahlung an der Erdoberfläche (45° Sonnenhöhe), Kurve c, verglichen mit der extraterrestrischen Intensität (Kurve a) und der Strahlung eines schwarzen Körpers von 6000° K (b).

Der Gesamtzonenwert wird als Dicke der Schicht reinen Ozons bei NTP angegeben, die über der gleichen Grundfläche gleichviele Ozonmoleküle enthält wie die ganze atmosphärische Säule. *Dobson*, der bald darauf ein für die praktische Anwendung der erwähnten Methode (Messung des Intensitätsverhältnisses von zwei durch Ozon verschieden stark absorbierten benachbarten UV-Wellenlängen) geeignetes Instrument baute und mit diesem an einer Reihe von Stationen täglich Messungen durchführen liess, stellte fest, dass der atmosphärische Gesamtgehalt an Ozon zwischen 2 und 6 mm schwankt und von Jahreszeit, geographischer Breite sowie der Wetterlage abhängt (siehe Kapitel 3). Die heute gebräuchliche Masseinheit ist  $10^{-3}$  cm reines Ozon  $\triangleq$  1 Dobson (D).

Messungen der Ozonkonzentration in Bodennähe hatten gezeigt, dass der dort vorhandene Gehalt ( $\approx 30$  ppbV) nicht genügt, um bei gleichmässiger Durchmischung in der Vertikalen den erwähnten Gesamtbetrag zu ergeben. Ozon musste also eine Maximalkonzentration in grösserer Höhe besitzen (was nur bei kontinuierlicher Bildung und Zerstörung möglich ist). Die (schwierigeren) Messungen der vertikalen Verteilung des Gases (erstmalig in den 30er Jahren mit indirekter Methode vom Boden aus sowie mit einem ballongetragenen Spektrographen, in grossem Mass-

stab aber erst in den letzten 20 Jahren, vor allem auch mit chemischen Ballonsonden, ausgeführt) zeigten die Maximalkonzentration je nach geographischer Breite und Jahreszeit in 17 bis 27 km Höhe, d.h. in der sogenannten Stratosphäre, das Maximum des Mischungsverhältnisses Ozon/Luft (etwa 8 ppmV) sogar erst oberhalb von 30 km. Man spricht deshalb von einer Ozonschicht.

Dem atmosphärischen Ozongehalt kommt grösste biologische Bedeutung zu. Leben in der uns bekannten Form konnte sich an der Erdoberfläche nur in Anwesenheit einer genügenden Ozonschicht bilden, welche das von wesentlichen Zellbausteinen (DNA etc.) absorbierte und sie zerstörende kurzwelligere UV ( $\approx 270$  nm) völlig verschluckt. Die Geschichte der Entwicklung des Lebens auf unserem Planeten ist deshalb eng mit der Entstehung des atmosphärischen Sauerstoffgehaltes (seinerseits durch solches Leben, noch unter Wasserschutz, gebildet) und damit auch einer Ozonschicht verknüpft. Das nach längeren Wellen hin anschliessende sog. UV-B (280–320 nm) besitzt ebenfalls noch biologische Wirkung (Erzeugung von Sonnenbrand, Bakterienabtötung, Bildung von Vitamin D etc.); im Bereich der ausklingenden Ozonabsorption (Abb. 3) schwindet die Intensität dieser Strahlung mit dem atmosphärischen Ozongehalt (vgl. Kapitel 7).

Aber auch die Temperaturen – und damit die Strömungsverhältnisse – in der Stratosphäre werden wesentlich durch das Spurengas Ozon bestimmt. Der Wiederanstieg des Thermometers oberhalb von etwa 30 km zu einem Maximum an der Stratopause (Obergrenze der Stratosphäre, ca. 50 km), wo die Temperaturen wieder ungefähr denen an der Erdoberfläche entsprechen (Abb. 2), wird durch Absorption des Ozons im Bereich zwischen 200 und 300 nm bedingt, da diese im zentralen Teil dieses Bandes so intensiv ist, dass die Energie wesentlich im oberen Teil der Schicht verschluckt wird, und das Temperaturmaximum damit beträchtlich über dem Ozonmaximum liegt.

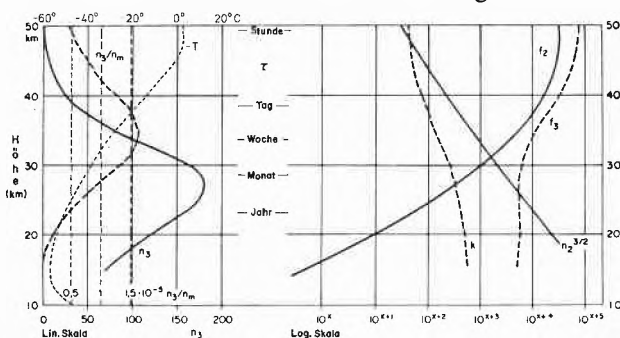


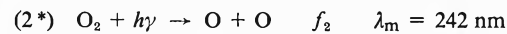
Abb. 2: Links, lineare Skala: Vertikale Ozonverteilung aus der klassischen photochemischen Theorie berechnet für Sommerverhältnisse in mittleren Breiten.  $n_3$ : Ozonkonzentration (Partialdruck in nanobar);  $n_3/n_m$ : Mischungsverhältnis Ozon/Luft in 10 ppm ( $10^{-5}$ ); Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$ . Rechts, logarithmische Skala: Höhenabhängigkeit der einzelnen Parameter in der Gleichgewichtsverteilung.  $f_2: x = -14$ ,  $f_3: x = -7$ ,  $k: x = -21$ ,  $n_2^{3/2}: x = 26$ . In der Mitte Halbwertszeit  $\tau$ .

## 2. Die «klassische» photochemische Theorie des Ozons

### a. Das photochemische Gleichgewicht

Bereits 1930 erklärte Chapman [1] den atmosphärischen Ozongehalt sowie die schichtweise Einlagerung des Spurengases durch eine photochemische Theorie, in der nur die beiden Hauptbestandteile der Atmosphäre, Sauerstoff und Stickstoff (letzteres als dritter Stosspartner) eine Rolle spielten. Eine anthropogene Beeinflussung, wie sie auf Grund der neuen, erst in den letzten 12 Jahren entwickelten Anschauungen, befürchtet wird, schien damit ausgeschlossen.

Die Ozonbildung beruht grundlegend auf der Photodissoziation des Sauerstoffs

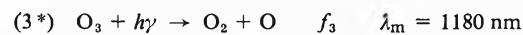


dessen langwellige Grenze bei 242 nm liegt. Die eigentliche Ozonbildung erfolgt im Dreierstoss:

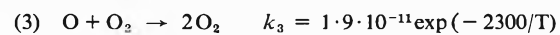


wobei Stickstoff und Sauerstoff als dritter Stosspartner in Frage kommen.

Ozon wird seinerseits photodissoziiert:



wobei wegen der geringen Stabilität der 3atomigen Modifikation Wellenlängen bis ins nahe IR genügende Quantenenergie liefern. Zu eigentlicher Zerstörung des Ozons führt diese Photodissoziation aber nicht, da  $\text{O}_3$  durch Reaktion (2) wieder zurückgebildet wird; sie ist dagegen wesentlich zur Aufrechterhaltung einer gewissen O-Konzentration, welche die Voraussetzung ist für die endgültige Ozonerstörung durch die Reaktion



Aufgrund dieser Vorgänge lässt sich die Ozonkonzentration für den Fall einer Gleichgewichtseinstellung berechnen. Die Reaktionen (2) und (3\*), die ungerade Sauerstoffteilchen (O und  $\text{O}_3$ ) ineinander umwandeln, verlaufen wesentlich schneller als (2\*) und (3), welche solche Teilchen bilden und zerstören. Daher stellt sich das Gleichgewicht zwischen O und  $\text{O}_3$ :

$$1) \quad n_3 \cdot f_3 = n_1 \cdot n_2 \cdot n_m \cdot k_2$$

und damit

$$2) \quad n_1 = n_3 \frac{f_3}{k_2 n_2 n_m}$$

unabhängig von Ozonbildung und -zerstörung ein ( $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_m$  und  $n_3$  sind die Konzentrationen des ato-

\* Die Numerierung der Reaktionen wird in diesem Artikel nicht sequentiell durchgeführt, sondern entspricht einer schematischen Zusammenfassung gewisser Reaktionsgruppen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ( $k_1$ ) ist jeder aufgeführten Reaktion beigefügt – die meisten Werte sind heute auf 30% genau oder besser bekannt, allerdings mit einigen wichtigen Ausnahmen. Die primären photochemischen Reaktionen sind durch einen \* gekennzeichnet und gesondert numeriert. Die Dissoziationsgeschwindigkeiten  $f_i$  sind höhenabhängig und deshalb nicht zahlenmässig angegeben (vgl. Abb. 2).

maren und des gewöhnlichen Sauerstoffs, des dritten Stosspartners sowie des Ozons). Es spielt daher keine Rolle, ob ein O oder ein O<sub>3</sub>-Teilchen in O<sub>2</sub> zurückgeführt wird, d.h. es kann die Bilanz für die Gesamtheit der ungeraden Sauerstoffteilchen gebildet werden (diese grundlegende Feststellung gilt auch in der wesentlich komplexeren in Kap. 4 behandelten modernen Photochemie). Damit wird

$$3) \quad 2f_2n_2 = 2k_3n_1n_3$$

[es werden durch die Reaktionen (2\*) und (3) je 2 ungerade Sauerstoffteilchen gebildet resp. zerstört]. Setzt man Gl. 2 in 3 ein, so ergibt sich die Gleichgewichtskonzentration von Ozon zu

$$4) \quad n_3 = n_2^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{f_2}{f_3} k_2 \cdot s}$$

mit  $k = \frac{k_2}{k_3}$  und  $s = \frac{n_m}{n_2}$

Alle Grössen auf der rechten Seite von Gl. 4 sind (auf sehr unterschiedliche Weise) höhenabhängig (Abb. 2); woraus sich die beobachtete merkwürdige vertikale Verteilung des Ozons ergibt: Da von der Stratopause (ca. 50 km) an abwärts die Dissoziationsgeschwindigkeiten  $f_2$  und  $f_3$  (d.h. die Zahl der Dissoziationen pro Teilchen und Sekunde) zunächst parallel abfallen (infolge der Schwächung der einfallenden Strahlung durch Absorption), die Dichte (zu welcher die Sauerstoffkonzentration proportional ist) sowie  $k$  (wegen der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit von  $k_2$  und  $k_3$ ) aber zunehmen, steigt die Ozonkonzentration nach unten rasch an. Unterhalb von etwa 35 km divergieren die Kurven  $f_2$  und  $f_3$  zunehmend. In diesem Bereich ist (vgl. Abb. 3) der Teil der UV-Strahlung (230 nm), welcher in der oberen Stratosphäre den Hauptbeitrag zu  $f_3$  liefert, weitgehend ausgelöscht. Die

durch sichtbares Licht im Bereich der Chappuisbanden bewirkt, wo die Absorption nur schwach, dafür aber die Strahlungsintensität gross ist;  $f_3$  ändert sich daher unterhalb etwa 30 km nur noch wenig. Dagegen fällt nun  $f_2$  nach unten sehr rasch ab: In dem relativ engen bei etwa 210 nm zentrierten Fenster, in dem Sauerstoff dissoziierende Strahlung überhaupt in die Stratosphäre einzudringen vermag (Abb. 3), überlappen sich Sauerstoff- und Ozonabsorption und führen noch oberhalb der Tropopause zur völligen Auslöschung. Da die sauerstoffdissoziierende und damit potentiell Ozon bildende Strahlung durch Letzteres ebenfalls absorbiert wird (etwa 80–90% der betreffenden Strahlung werden durch Ozon und nicht durch Sauerstoff verschluckt), ergibt sich eine starke Dämpfung der Wirkung aller externen Einflüsse auf die Ozonschicht (z.B. von Temperatureffekten, aber auch der durch die moderne Photochemie postulierten anthropogenen Einwirkungen): Eine so erzeugte Verminderung des Ozongehaltes führt zu einem tieferen Eindringen der ozonbildenden Strahlung ( $f_2$ ) und damit zu einer Kompensation, die aber nie vollständig sein kann (partielle Selbstheilung). Photodissoziation von Ozon wird nun vorwiegend

b. Relaxationszeit

Im vorangehenden Abschnitt ist stillschweigend angenommen worden, dass sich ein Gleichgewichtszustand wirklich einstellt. Für das Verhältnis  $n_1:n_3$  (Gl. 2) ist dies tagsüber mit sehr guter Näherung erfüllt, während nachts unter stratosphärischen Verhältnissen die Photochemie «eingefroren» ist die primären photochemischen Reaktionen (2\*) und (3\*) sind definitionsgemäss ausgeschaltet, während die sekundären [(2) und (3)] ebenfalls rasch verschwinden, da die Konzentration des atomaren Sauerstoffs in einer kurzen Übergangszeit (einige Minuten oder weniger) auf Null zurückgeht.

Dagegen erfordert die Einstellung des Gleichgewichts zwischen «geradem» und «ungeradem» Sauerstoff wegen der geringeren Geschwindigkeit der Reaktionen (2\*) und (3) mehr Zeit, die sog. Relaxationszeit des Ozons ist mit ihr identisch. Für geringe Abweichung vom Gleichgewicht ist sie, da mindestens unterhalb von 40 km  $n_1 \ll n_3$  ist, durch

$$5) \quad \tau = \frac{n_3}{m \cdot 2f_2n_2}$$

( $2f_2n_2$  = Produktion ungerader Sauerstoffteilchen pro Zeiteinheit)

gegeben. Dabei ist in der klassischen Theorie  $m = 2$ , da die Ozonzerstörung zum Quadrat der Konzentration proportional ist. Wegen der Nichtlinearität von Gl. 4 ist  $\tau$  für grosse positive Abweichungen vom Gleichgewicht kleiner, für grosse negative grösser als der hier angegebene Wert. Gl. 5 gilt auch für die moderne Theorie, doch nimmt  $m$  dort andere Zahlwerte (zwischen 1 und 2) an.

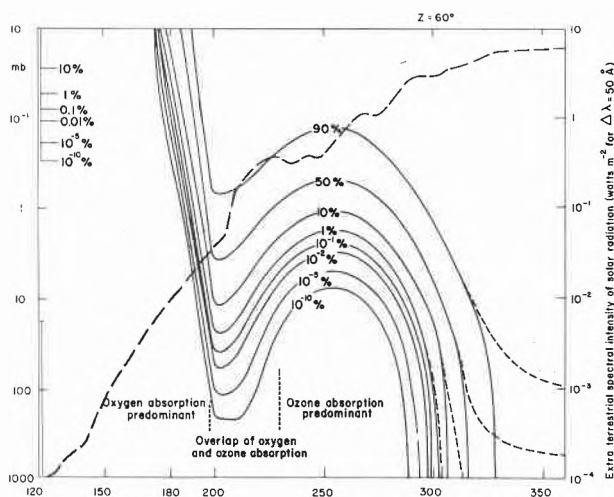


Abb. 3: Schwächung der Sonnenstrahlung durch Ozon und Sauerstoff als Funktion der Wellenlänge (Kurven  $I/I_0$  in Prozent); gestrichelte Kurven (---) unter Berücksichtigung der Schwächung des direkten Sonnenlichts durch Rayleighstreuung. — — —: Spektrale Energieverteilung in der extraterrestrischen Strahlung.

Setzt man in Gl. 5 für  $n_3$  den Gleichgewichtswert ein, so ergibt sich

$$6) \tau = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{k \cdot n_2 \cdot s}{f_2 f_3}}$$

Nach Abb. 2 nimmt der Zähler unter der Wurzel mit abnehmender Höhe zu, der Nenner ab, womit  $\tau$  von der Grössenordnung 1 Std. an der Stratopause auf über ein Jahr unterhalb von 20 km ansteigt. Dies bedeutet, dass in der oberen Stratosphäre das Ozon sich praktisch in photochemischem Gleichgewicht befindet (abgesehen von hohen Breiten im Winter), im unteren Teil der Ozonschicht dagegen (unterhalb von 20 bis 25 km) wird die Verteilung bei hoher Relaxationszeit fast völlig durch Transportvorgänge bestimmt. In der dazwischen liegenden Übergangszone, in der für das atmosphärische Ozonbudget besonders wichtigen mittleren Stratosphäre, ist die Wirkung von chemischen und von Transportprozessen von gleicher Grössenordnung. Die im nächsten Abschnitt diskutierte beobachtete Ozonverteilung ist durch diese komplexen Zusammenhänge bestimmt.

**3. Beobachtete Ozonverteilung und Zirkulationseinfluss**

Der gemessene Ozongehalt der Atmosphäre ist nicht konstant; wegen der Abhängigkeit der Dissoziations-

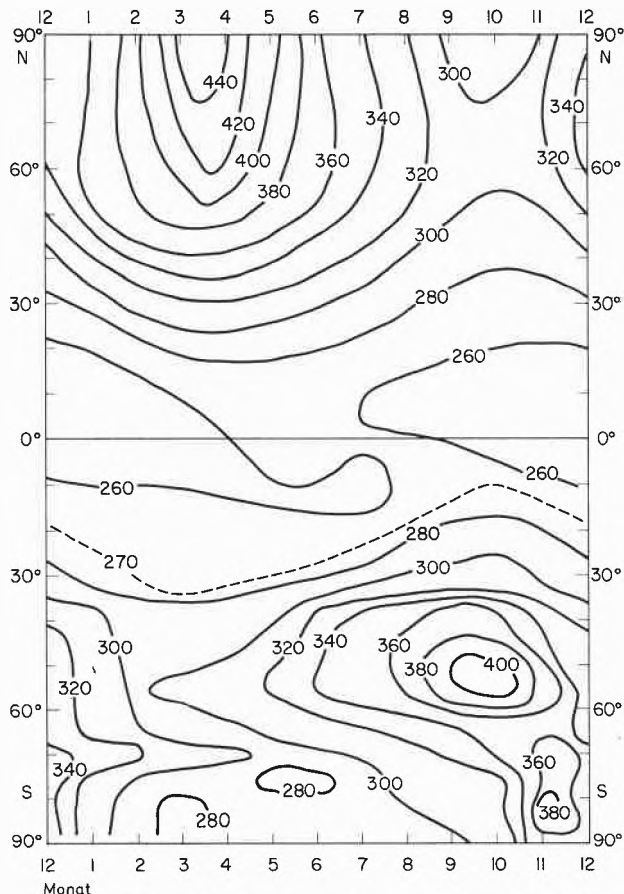


Abb. 4: Isopeithen des Gesamt ozonbetrages (in D) als Funktion von Jahreszeit und geographischer Breite.

geschwindigkeit von der Sonnenhöhe (geographische Breite, Jahreszeit) und der Reaktionskonstanten  $k$  von der Temperatur ist dies auch nicht zu erwarten. Während die klassische photochemische Theorie für den globalen Gesamtgehalt an Ozon und die mittlere vertikale Verteilung in erster Näherung mit der Messung übereinstimmende Resultate ergab, wurde die Abhängigkeit von Jahreszeit und geographischer Breite völlig falsch dargestellt: Während die Theorie ein Maximum bei höchstem Sonnenstand erwarten lässt, d.h. höchste Werte am Äquator und in höheren Breiten im Sommer, ergibt die Beobachtung ganzjährig ein tropisches Minimum, dem ein Maximum im subpolaren bis polaren Bereich gegenübersteht, und die Jahreschwankung, deren Amplitude mit zunehmender Breite steigt, hat ihre Maximalphase im frühen Frühjahr (Abb. 4). Dieses Ergebnis wird auch durch die moderne photochemische Theorie (siehe nächstes Kapitel) nicht geändert. Ferner zeigen sich vor allem in hohen Breiten beträchtliche Asymmetrien zwischen den beiden Hemisphären, die aufgrund einer reinen photochemischen Theorie unverständlich sind.

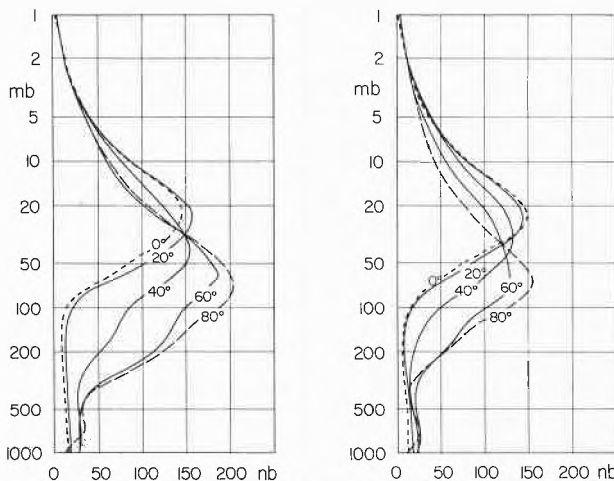


Abb. 5: Vertikale Ozonverteilung in verschiedenen Breiten (Nordhemisphäre). a: April, b: Oktober.

Zweifellos sind diese Diskrepanzen auf Transportvorgänge innerhalb der Atmosphäre zurückzuführen, die infolge der hohen chemischen Relaxationszeiten im unteren Teil der Ozonschicht sehr wirksam sein können. Die Messungen der vertikalen Ozonverteilung als Funktion von Jahreszeit und geographischer Breite [2] bestätigen diese Hypothese. Wie Abb. 5 zeigt, beobachtet man in der unteren Stratosphäre einen Anstieg des Ozongehalts vom Äquator zum Pol, der im Frühjahr am grössten, im Herbst am kleinsten ist, während sich oberhalb von etwa 23 km, d.h. im Bereich höherer photochemischer Aktivität das nach der Theorie zu erwartende äquatoriale Maximum findet.

Auch die aus der photochemischen Theorie nicht erkläraren grossen Tag-zu-Tag-Schwankungen des Gesamt ozons haben, wie die Sondierungen zeigen, ihren Sitz in der unteren Stratosphäre (Abb. 6) und sind auf

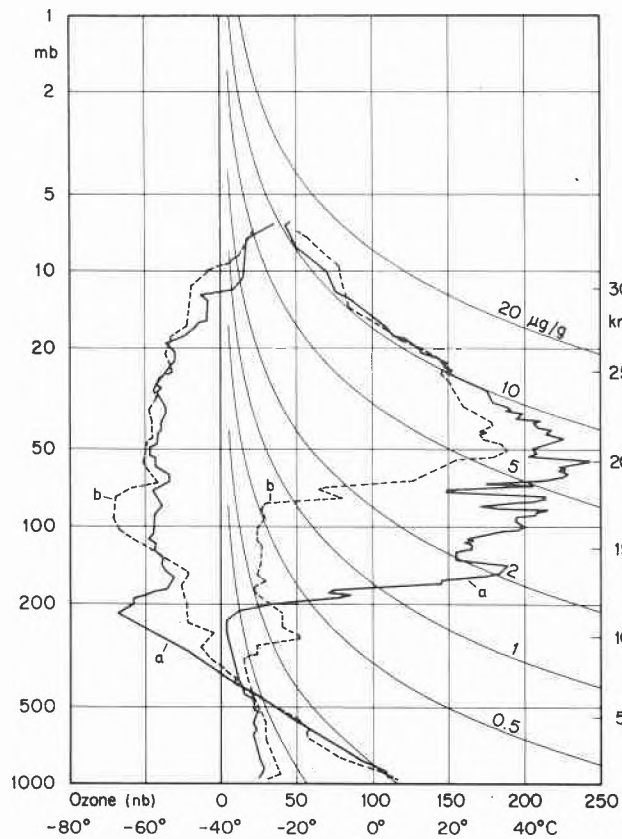


Abb. 6: Wetterbedingte Schwankung der vertikalen Ozonverteilung. Messungen in Payerne; a: 20.2.1970, b: 23.2.1970. Zum Vergleich die Schwankung der vertikalen Temperaturverteilung.

Transportprozesse zurückzuführen, wobei die mit stratosphärischen Ausläufern der troposphärischen Wettersysteme (Zyklonen und Antizyklonen) verbundenen Vertikalbewegungen eine wichtige Rolle spielen. Auch die beobachtete Abhängigkeit des Gesamt Ozons von der geographischen Länge ist auf solche Prozesse zurückzuführen.

Abb. 7 zeigt einen meridionalen Querschnitt der vertikalen Ozonverteilung, der deutlich vor Augen führt, dass das äquatoriale Minimum des Gesamt Ozons vor allem durch den geringen Ozongehalt der hochreichenden tropischen Troposphäre bedingt wird, die unmittel-

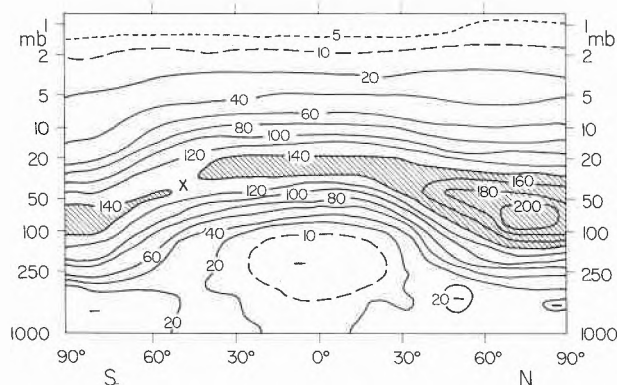


Abb. 7: Meridionalquerschnitt der vertikalen Ozonverteilung im Februar (in nanobar). x = niedrigster Wert im Bereich der Maximalschicht.

bar unter der Tropopause die niedrigste Ozonkonzentrationen zwischen Boden und 40 km aufweist, in einem Niveau (ca. 17 km), in dem sich im Frühjahr das polare absolute Maximum findet.

Ein wesentlich anderes Bild zeigt der Meridionalquerschnitt des Mischungsverhältnisses Ozon/Luft (Abb. 8). Die polaren Höchstwerte der Konzentration treten, da sie im Bereich relativ hoher Luftdichte liegen, kaum noch in Erscheinung. Sie sind nur noch schwache Ausläufer eines ausgeprägten Maximums, das in der mittleren Stratosphäre über den Tropen liegt. Die Zone maximaler Werte, die für die Konzentration nach unten gekrümmt erscheint, ist für das Mischungsverhältnis nach oben gebogen, da der positive vertikale Gradient des Mischungsverhältnisses zwischen den beiden Maxima über dem Äquator sehr viel grösser ist als über dem Pol.

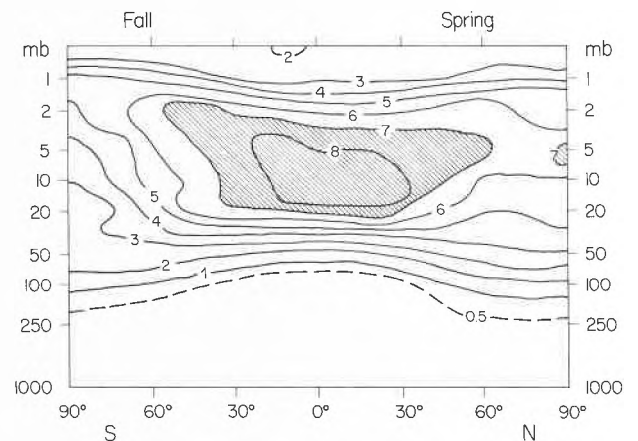


Abb. 8: Meridionalquerschnitt des Mischungsverhältnisses Ozon/Luft in ppm im April.

Aus der beobachteten vertikalen Ozonverteilung als Funktion von Jahreszeit und geographischer Breite ergibt sich im Vergleich mit den Ergebnissen photochemischer Berechnungen, dass unterhalb von etwa 20–25 km die Verteilung wesentlich durch Transportvorgänge bestimmt wird (vor allem in der Winterhemisphäre sind diese polwärts und abwärts gerichtet), während oberhalb von 30–35 km die photochemischen Prozesse, abgesehen vom winterlichen Polargebiet, dominieren. In den dazwischenliegenden 10 km sind diese beiden Effekte von gleicher Grössenordnung –, es ist spezifisch diese gleichberechtigte Wechselwirkung von Transport und Photochemie, die auch für einige andere am System beteiligte Spurengase gilt, die dem atmosphärischen Ozonproblem seinen äusserst komplexen Charakter gibt.

#### 4. Die moderne photochemische Theorie des atmosphärischen Ozons

Die verbesserte Information über die vertikale Verteilung auch im oberen Teil der Stratosphäre, wo der Transporteinfluss gering bleibt, hatte seit etwa 1960 gewisse Zweifel an der Richtigkeit der klassischen

photochemischen Theorie nach Chapman aufkommen lassen. Der Durchbruch neuer Anschauungen begann mit der Entdeckung durch Hampson [3], dass angeregte Sauerstoffatome O (<sup>1</sup>D), die bei der Photo-Dissoziation durch Wellenlängen unterhalb 310 nm entstehen, zur Bildung von HO<sub>x</sub>-Radikalen und damit zu einer Rückwirkung auf das Ozon führen. Die sich anschliessende weitere Entwicklung unseres Verständnisses des stratosphärischen Spurengassystems während der letzten 12 Jahre soll hier nicht im Detail geschildert werden; es sei nur erwähnt, dass erst die drastische Darstellung der möglichen anthropogenen Gefährdung durch NO<sub>x</sub> (Überschallflugzeuge) durch Johnston [4] und durch ClO<sub>x</sub> (Spraydosen etc.) durch Rowland und Molina [5] in zwei Schüben zu koordinierten von den USA ausgehenden Forschungsanstrengungen geführt hat, welche beträchtlich zu der raschen Entwicklung unseres Wissens beitragen.

Es soll vielmehr im Folgenden versucht werden, einen Überblick über das um das Ozon gruppierte Spurengassystem, so wie es heute bekannt ist, zu geben.

A. Das Spurengassystem

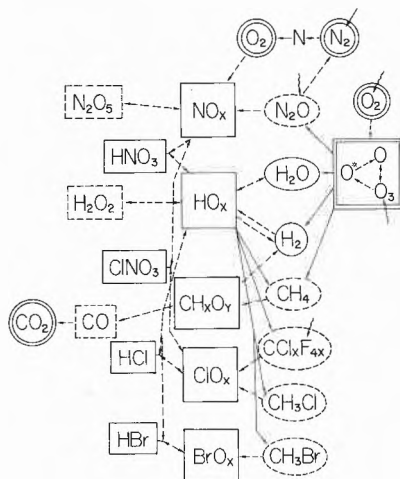


Abb. 9: Gruppen stratosphärischer Spurenstoffe und Umwandlungsprozesse zwischen den Gruppen. a) quasiinerte Substanzen: volles Oval (regenerierbar) und gestricheltes Oval (abgebaut); b) hochreaktive Radikale: Quadrat; c) mässig reaktive Moleküle: volles Rechteck (durch Reaktion zwischen verschiedenen Radikalgruppen gebildet) und gestricheltes Rechteck (durch Reaktion innerhalb ein und derselben Radikalgruppe gebildet); d) ungerade Sauerstoffteilchen: Doppelquadrat; e) permanente Substanzen: Doppelkreis. Voller Pfeil: Einwirkungsrichtung; gestrichelter Pfeil: Umwandlungsrichtung; gewellter Pfeil: Photo-Dissoziation.

Wie Abb. 9 zeigt, können die Spurengase in eine Reihe von Gruppen eingeteilt werden:

a. *Semistabile Moleküle* (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, Chlorfluormethane (CFM), Halogenkohlenwasserstoffe). Ein Teil dieser Substanzen ist unter atmosphärischen Bedingungen bei Abwesenheit von angeregten Sauerstoffatomen (d.h. von Ozon) resp. von deren Folgeprodukten völlig stabil; andere können zwar photodissoziiert werden, aber nur durch von Ozon (z.T. sogar von

molekularem Sauerstoff) stark absorbierte Wellenlängen, d.h. erst in der Stratosphäre, vor allem in deren mittlerem und oberem Teil.

b. *Radikale* (äusserst reaktive Teilchen) werden durch die unter a. erwähnten Reaktionen aus den semistabilen Substanzen gebildet. Sie sind für Kreisprozesse verantwortlich, welche die Zerstörung ungerader Sauerstoffteilchen katalysieren. Es sind verschiedene Fälle zu unterscheiden: HO<sub>x</sub>-Radikale z.B. werden wieder in Wasser zurückgeführt, womit sich ein Gleichgewichtszustand zwischen ihrer Bildung und Zerstörung einstellt. Für andere, wie NO<sub>x</sub> und ClO<sub>x</sub>, steht der Bildung keine wirkliche chemische Senke gegenüber. Vom Methan schliesslich leitet sich eine Reaktionskette ab, die über eine Reihe von Radikalen sowie CO zum permanenten Atmosphärenbestandteil CO<sub>2</sub> und zu Bestandteilen der semistabilen Gruppen wie H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O führt.

c. *Reaktive Moleküle* werden vor allem durch Reaktionen zwischen Radikalen, z.T. derselben Gruppe wie auch durch Wechselwirkung zwischen verschiedenen Radikalgruppen gebildet. Im Gegensatz zu den Radikalen reagieren sie nicht oder nur unbedeutend mit ungeraden Sauerstoffteilchen. Sie werden aber durch mannigfache Reaktionen wieder in Radikale zurückverwandelt, sodass letztere durch ihre Umwandlung in reaktive Moleküle nicht endgültig beseitigt sind. Die ozonzerstörende Wirkung der einzelnen Radikalgruppen wird aber durch diese teilweise Umwandlung gedämpft, und zwar um so mehr, je grösser in einem sich mehr oder weniger einstellenden Gleichgewicht zwischen Radikal- und Molekülform der Anteil der letzteren wird. Während für das HO<sub>x</sub>-System, das praktisch im Gleichgewicht mit der dominanten Quell-

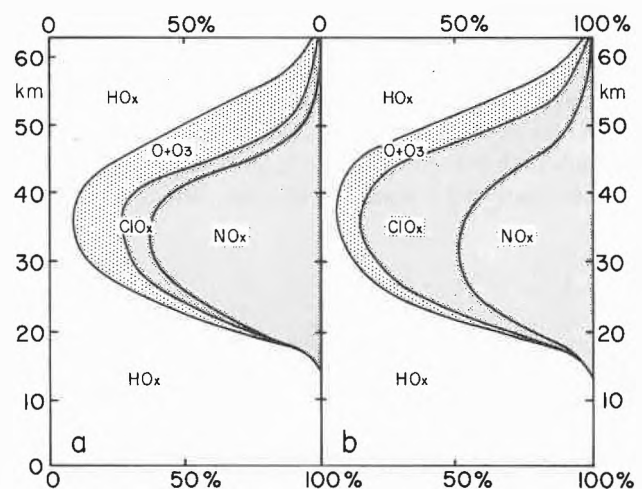


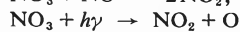
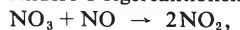
Abb. 10: Prozentualer Anteil der katalytischen Zyklen verschiedener Radikalgruppen sowie der direkten Reaktion O + O<sub>3</sub> an der Rückführung der ungeraden Sauerstoffteilchen in das normale O<sub>2</sub>-Molekül (nach P. Crutzen) a) heutiger Zustand; b) nach Erreichen eines Gleichgewichts bei auf gegenwärtigem Niveau konstant gehaltener CFM-Abgabe an die Atmosphäre (mit alter Reaktionskonstante *k*<sub>88</sub> berechnet; der neue Wert gibt noch höheren ClO<sub>x</sub>-Anteil).

Tabelle 1: Katalytische Kreisprozesse, die zur Zerstörung ungerader Sauerstoffteilchen beitragen

HO <sub>x</sub>	(15)	OH + O → H + O <sub>2</sub>	$k_{15} = 4,2 \cdot 10^{-11}$
	(11)	H + O <sub>3</sub> → OH + O <sub>2</sub>	$k_{11} = 1,2 \cdot 10^{-10} \exp(-560/T)$
		oder	
	(18)	H + O <sub>2</sub> + M → HO <sub>2</sub> + M	$k_{18} = 2,1 \cdot 10^{-32} \exp(+290/T)$
	(16)	HO <sub>2</sub> + O → OH + O <sub>2</sub>	$k_{16} = 3,5 \cdot 10^{-11}$
Total		O + O <sub>3</sub> → 2O <sub>2</sub> oder O + O → O <sub>2</sub>	in der Mesosphäre und oberen Stratosphäre
	(12)	OH + O <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$k_{12} = 1,5 \cdot 10^{-12} \exp(-1000/T)$
	(13)	HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → OH + 2O <sub>2</sub>	$k_{13} = 7,3 \cdot 10^{-14} \exp(-1275/T)$
Total		O <sub>3</sub> + O <sub>3</sub> → 3O <sub>2</sub>	untere und mittlere Stratosphäre
NO <sub>x</sub>	(41)	NO + O <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$k_{41} = 2,1 \cdot 10^{-12} \exp(-1450/T)$
	(42)	NO <sub>2</sub> + O → NO + O <sub>2</sub>	$k_{42} = 9,1 \cdot 10^{-12}$
Total		O <sub>3</sub> + O → 2O <sub>2</sub>	ganze Stratosphäre
	(6*)	NO <sub>2</sub> + hν → NO + O	$f_6$
Total [1]		O <sub>3</sub> → O	
	(43)	NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → NO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> + hν → NO + O <sub>2</sub> [2] NO + O <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> 2O <sub>3</sub> → 3O <sub>2</sub>	$k_{43} = 1,2 \cdot 10^{-13} \exp(-2450/T)$ untere Stratosphäre und Troposphäre
ClO <sub>x</sub> [3, 4]	(61)	Cl + O <sub>3</sub> → ClO + O <sub>2</sub>	$k_{61} = 2,7 \cdot 10^{-11} \exp(-257/T)$
	(62)	ClO + O → Cl + O <sub>2</sub>	$k_{62} = 7,7 \cdot 10^{-11} \exp(-130/T)$
		O <sub>3</sub> + O → 2O <sub>2</sub> aber auch	Stratosphäre, stärkste Wirksamkeit oberhalb von 30 km
	(63)	ClO + NO → Cl + NO <sub>2</sub> und NO <sub>2</sub> + O → NO + O <sub>2</sub> hν → NO + O	$k_{63} = 1,0 \cdot 10^{-11} (+200/T)$
Total		O <sub>3</sub> + O → 2O <sub>2</sub> oder O <sub>3</sub> → O [1]	

<sup>1</sup> Diese Umwandlung zwischen O und O<sub>3</sub> wirkt sich auf den Ozonhaushalt nicht aus, da sie gegenüber der entsprechenden Reaktion der klassischen Photochemie [(2) und (3\*)] weit zurücksteht.

<sup>2</sup> Andere Folgereaktionen wie



ergeben dagegen nur eine Umwandlung zwischen ungeraden Sauerstoffteilchen.

<sup>3</sup> Die weiteren Reaktionen zwischen ClO und O<sub>2</sub>, die zu zusätzlichen Chlorsauerstoffradikalen führen, sind hier nicht aufgeführt, da sie keine wesentliche Rolle spielen dürften.

<sup>4</sup> Die Ozonzerstörung durch das heute in der Atmosphäre in wesentlich geringeren Mengen vorkommende BrO<sub>x</sub>-System entspricht demjenigen durch ClO<sub>x</sub> und ist deshalb hier nicht dargestellt.

kalgruppen zur Zerstörung ungerader Sauerstoffteilchen beitragen. Abb. 10 zeigt, dass die direkte Reaktion (3), die in der Chapman-Photochemie allein die Produktion durch die Photodissoziation von Sauerstoff balanciert, nur im Bereich der Stratopause eine ins Gewicht fallende Rolle spielt, sonst aber die Ozonzerstörung durch die katalytische Wirkung der Radikalgruppen HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> und ClO<sub>x</sub> dominiert wird. Dabei trägt oberhalb von 45 km die HO<sub>2</sub>-Gruppe den Hauptanteil bei, in der mittleren Stratosphäre NO<sub>x</sub> und in der unteren Stratosphäre, wo aber die Gesamtentwicklung der photochemischen Prozesse gegenüber dem Transport zurücktritt, wieder HO<sub>x</sub> (durch andere Zyklen als in der Mesosphäre). Den grössten, auch schon unter heutigen Verhältnissen ins Gewicht fallenden Anteil

substanz (H<sub>2</sub>O) steht, diese Desaktivierung nur beschränkte Bedeutung besitzt, ist sie bei den irreversibel produzierten (NO<sub>x</sub>, ClO<sub>2</sub>) für deren quantitative Einwirkung auf das Ozon eminent wichtig, und die Moleküle spielen auch eine wesentliche Rolle beim Abtransport durch Zirkulationsvorgänge Richtung Troposphäre, der (mit schliesslicher Auswaschung durch die Niederschlagsprozesse) die einzige heute bekannte Senke darstellt, womit ein unbegrenztes Wachstum der Konzentration der ozonzerstörenden Radikale verhindert wird.

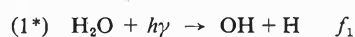
#### B. Die katalytischen Ozon-Zerstörungsprozesse

In Tabelle 1 sind die katalytischen Kreisprozesse zusammengestellt, mit welchen die verschiedenen Radi-

gibt  $\text{ClO}_x$  in etwa 40 km Höhe. Da die  $\text{NO}_x$ -Zerstörung zwischen 25 und 40 km, d.h. in dem für die Ausbildung der atmosphärischen Ozonschicht photochemisch bedeutungsvollsten Bereich, dominiert, kommt dieser Radikalgruppe gegenwärtig die grösste Bedeutung für die Steuerung des atmosphärischen Gesamtgehalts an Ozon zu.

### C. Bildung der Radikale

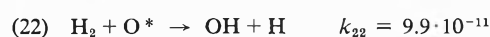
In diesem wie im folgenden Abschnitt muss aus Raumgründen auf eine vollständige Aufzählung der Reaktionen verzichtet werden; es sollen nur die wichtigsten Prozesse kurz diskutiert werden.  $\text{HO}_x$ -Radikale werden in der Mesosphäre vorwiegend durch Photodissoziation von Wasserdampf



erzeugt\*. In der Stratosphäre tritt dieser Vorgang wegen Absorption des wesentlichen Anteils der wirksamen Strahlung ( $\lambda < 185 \text{ nm}$ ) nach unten rasch zurück. An seine Stelle treten die in der Mesosphäre zwar auch vorhandenen, aber weniger wichtigen Reaktionen:

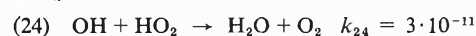


sowie



Die angeregten  $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome (hier mit  $\text{O}^*$  bezeichnet) entstehen aus Ozon, wenn dessen Photodissoziation durch Wellenlängen  $< 310 \text{ nm}$  erfolgt. Der Anteil dieser Wellenlänge an der Photodissoziationsgeschwindigkeit ( $f_3$ ) dominiert oberhalb von 30–35 km (siehe Abb. 3); er reicht aber, wenn auch stark herabgesetzt, bis zum Erdboden, sodass auch die Troposphäre noch einen merklichen  $\text{HO}_x$ -Gehalt aufweist, was für die Wirkung vieler chlorhaltiger Kohlenwasserstoffe auf die Ozonschicht bedeutungsvoll ist (siehe Kapitel 5d). Die Konzentration der angeregten Sauerstoffatome und damit die Intensität der Radikalbildung wird durch ein Gleichgewicht zwischen Bildung (durch Photodissoziation) und Stossdesaktivierung [Reaktion (4)] bestimmt [ $k_4 = 2.2 \cdot 10^{-11} \exp(+100/T)$ ].

$\text{HO}_x$  wird in der Stratosphäre in erster Linie durch



und in geringerem Masse



wieder in metastabile Verbindungen zurückgeführt, in der Mesosphäre vor allem durch



Der Zahlwert der für die Ozonschicht wichtigsten dieser drei Reaktionskonstanten,  $k_{24}$ , ist immer noch recht unsicher und hat in den letzten Jahren um annähernd eine Zehnerpotenz geschwankt.

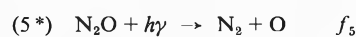
\* Die Bedeutung dieses Vorganges für die mesosphärische Ozonschicht wurde von Bates und Nicolet [6] schon 1950 demonstriert.

$\text{NO}_x$ -Radikale entstehen in der Stratosphäre in erster Linie aus  $\text{N}_2\text{O}$ , und zwar ebenfalls durch Einwirkung von  $\text{O}(^1\text{D})$ :

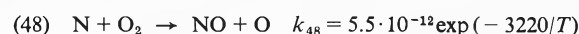


(Die Umwandlung in  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  läuft gleich schnell).

Es werden aber nur ungefähr 10–20% des in die Stratosphäre gelangenden Stickoxyduls in  $\text{NO}_x$  übergeführt, der Rest wird durch Photodissoziation in Stickstoff verwandelt:



Obschon Reaktion (46) [wie (5\*)] auch in der Troposphäre abläuft, tritt sie dort doch gegenüber anderen Quellen (Gewitter, Industrie etc.) zurück und kann auch wegen der raschen Auswaschung (nach Überführung in  $\text{HNO}_3$ ) nicht zu einer grösseren Anreicherung von  $\text{NO}_x$  führen. Eine solche findet hingegen in der Stratosphäre statt, weil  $\text{NO}_x$  nicht wie  $\text{HO}_x$  in die Ausgangssubstanz zurückgeführt wird und sich mit ihr ins Gleichgewicht stellt. (Nur in der oberen Stratosphäre entsteht ein gewisser Verlust durch Photodissoziation von  $\text{NO}$ ). Aus diesem Grunde könnte direkt anthropogen injiziertes  $\text{NO}_x$  (durch Überschallflugzeuge und Atomexplosionen) auch den  $\text{NO}_x$ -Gehalt in der Stratosphäre wesentlich erhöhen. Natürliche  $\text{NO}_x$ -Bildung wird auch durch die kosmische Strahlung bewirkt, die durch Sekundärreaktionen atomaren Stickstoff produziert mit der Folgereaktion



(wesentlich schneller für ebenfalls gebildete angeregte N-Atome). Wegen der Beeinflussung der kosmischen Strahlung durch das erdmagnetische Feld ist diese Quelle im wesentlichen auf höhere Breiten beschränkt; sie liegt in der unteren Stratosphäre. Auf analogem Wege können sog. «solar proton events» (mit solaren Eruptionen verknüpfte, in die Erdatmosphäre eindringende, energiereiche Protonen) zu  $\text{NO}_x$ -Bildung führen (in der oberen Stratosphäre hoher Breiten). Ein solcher Vorgang in der von der Theorie verlangten Grösse [7] ist bereits durch Satellitenbeobachtung fest-

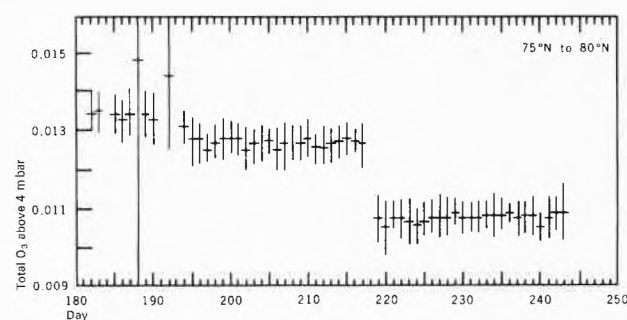


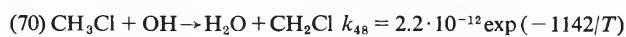
Abb. 11: Schlagartige Abnahme des Ozongehaltes in der oberen Stratosphäre nach dem «solar proton event» vom 6. August 1972 (Tag 218) als Folge der damit verbundenen Zunahme der  $\text{NO}_x$ -Konzentration. Messung mit Backscatter Ultraviolett Experiment auf Nimbus 4 (nach Heath et al. [7]).

gestellt worden (Abb. 11) und stellt gewissermassen den ersten direkten Beleg für die moderne photochemische Theorie dar.

#### $\text{ClO}_x$ und $\text{BrO}_x$

Ein wesentlicher Teil der heutigen Diskussion um eine mögliche anthropogene Beeinträchtigung der Ozonschicht geht auf die Erkenntnis zurück, dass die Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFM)  $\text{F}_{11}$  und  $\text{F}_{12}$  ( $\text{CFCl}_3$  und  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ), die in der Troposphäre praktisch inert sind, in der Stratosphäre photodissoziiert werden können [8], und zwar durch dieselben Wellenlängen (um 210 nm), durch welche dort  $\text{O}_2$  zerlegt und damit Ozon gebildet wird. Es wird dabei in mehreren Schritten das enthaltene Chlor in atomarer Form freigesetzt (die einzelnen Prozesse sind nicht genau bekannt, doch wird angenommen, dass  $\text{F}_{12}$  2,  $\text{F}_{11}$  im Mittel  $2\frac{1}{2}$  Chloratome liefert).

Als  $\text{ClO}_x$ -Lieferant können aber auch alle übrigen chlorhaltigen Kohlenwasserstoffe auftreten. Im Gegensatz zu  $\text{F}_{11}$  und  $\text{F}_{12}$  sowie zu  $\text{CCl}_4$  reagieren alle wasserstoffhaltigen sowie alle ungesättigten entsprechenden Verbindungen mit OH-Radikalen, z. B.



wonach durch Folgereaktionen aus den entstehenden Radikalen das Chloratom freigesetzt wird.

Durch entsprechende Reaktionen erfolgt aus bromhaltigen Kohlenwasserstoffen die Produktion von Br und damit die Bildung von  $\text{BrO}_x$ .

#### D. Bildung reaktiver Moleküle

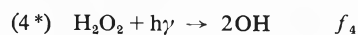
Diese erfolgt sowohl durch Reaktionen zwischen Radikalen derselben Gruppe wie auch zwischen solchen aus verschiedenen Gruppen, in gewissen Fällen durch Reaktion zwischen Radikal und semistabilem Molekül. Es sollen hier nur die wichtigsten Prozesse beschrieben werden.

#### $\text{H}_2\text{O}_2$

Zum ersten Typus gehört die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch



Die Rückführung in  $\text{HO}_x$  erfolgt vor allem durch Photodissoziation



Obschon über grosse Teile der Stratosphäre die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration wesentlich höher ist als die aller  $\text{HO}_x$ -Komponenten zusammen, spielt hier der Übergang von Radikalen in dieser «Wartstellung» keine wesentliche Rolle, da  $\text{HO}_x$  trotzdem durch schnelle Reaktion mit der Muttersubstanz  $\text{H}_2\text{O}$  im Gleichgewicht bleibt.

#### $\text{N}_2\text{O}_5$

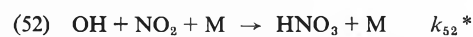
Wichtiger ist ein entsprechender Prozess im  $\text{NO}_x$ -Bereich:



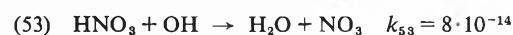
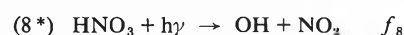
Er erfolgt als Folgeprozess von Reaktion (43) vor allem nachts (am Tage bleibt die  $\text{NO}_3$ -Konzentration wegen

rascher Photodissoziation zu klein). Möglicherweise (die Photodissoziationsrate von  $\text{N}_2\text{O}_5$  ist nur ungenügend bekannt) führt dies zu wesentlichen Asymmetrien im Tagesgang von aktivem  $\text{NO}_x$ , und vor allem im Bereich und in der Grenzzone der Polarnacht dürfte dieser Übergang für das ganze photochemische System von Bedeutung sein.

Von grösserem Einfluss auf die ganze Ozonphotochemie ist aber die Molekülbildung vom 2. Typus:  $\text{HNO}_3$  wird durch Wechselwirkung zwischen  $\text{HO}_x$  und  $\text{NO}_x$



gebildet. Rückführung erfolgt vor allem durch die Reaktionen



Durch die Überführung von  $\text{NO}_x$  in diese inaktive Form, bei der in der unteren Stratosphäre infolge relativ hoher Relaxationszeit von  $\text{HNO}_3$  das Gleichgewicht sich nicht mehr völlig einstellt, wird die Ozonzerstörung durch  $\text{NO}_x$  wesentlich herabgesetzt und die Überführung von  $\text{HNO}_3$  in die Troposphäre durch die allgemeine Zirkulation spielt eine wichtige Rolle in der Balancierung der kontinuierlichen  $\text{NO}_x$ -Produktion in der Stratosphäre.

Die analoge Bildung von  $\text{HNO}_2$  scheint wegen der viel höheren Photodissoziationsgeschwindigkeit dieser Verbindung nicht von wesentlicher Bedeutung zu sein.

$\text{ClONO}_2$  Chlornitrat, wird durch die Reaktion



aus  $\text{NO}_x$  und  $\text{ClO}_x$  gebildet und vor allem durch Photodissoziation wieder in die Radikale zurückgeführt. Diese Molekülbildung vermindert damit die ozonzerstörende Aktivität sowohl von  $\text{NO}_x$  wie  $\text{ClO}_x$ , wobei unter heutigen Verhältnissen ( $\text{NO}_x$ -Gehalt etwa eine Grössenordnung höher als  $\text{ClO}_x$ ) die Dämpfung der  $\text{ClO}_x$ -Wirkung grösser ist als diejenige von  $\text{NO}_x$ .

Vorwiegend zum 3. Typus gehört schliesslich die Überführung von  $\text{ClO}_x$  in  $\text{HCl}$ ; wobei verschiedene Reaktionen eine Rolle spielen, deren wichtigste



ist, daneben auch



sowie (zum zweiten Typus gehörig)



Die Rückführung in  $\text{ClO}_x$  erfolgt vor allem durch



Dies bedeutet, dass hohe OH-Konzentration die  $\text{NO}_x$ -Wirksamkeit durch  $\text{HNO}_3$ -Bildung schwächt, die  $\text{ClO}_x$ -

\*  $k_{52}$  weist eine relativ komplizierte Dichteabhängigkeit auf.

Wirksamkeit hingegen durch Rückführung aus HCl verstärkt.

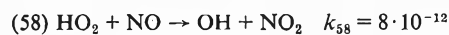
#### Weitere Reaktionen zwischen Radikalgruppen

Während die Vorgänge im photochemisch wichtigsten Teil der Ozonschicht oberhalb von 20–25 km durch die bereits betrachteten Gruppen von Reaktionen: Chapmanreaktionen, Radikalbildung aus semistabilen Verbindungen, katalytische Ozonzerstörung durch einzelne Radikalgruppen und Verminderung dieser Wirksamkeit durch teilweise Desaktivierung der Radikale durch reversible Überführung in reaktionsfähige Verbindungen praktisch vollständig dargestellt werden können, spielen in der unteren Stratosphäre und vor allem in der Troposphäre gewisse Reaktionen zwischen verschiedenen Radikalgruppen eine wesentliche Rolle, die Radikale in Radikale umwandeln. Dies z.T. weil sie die Konzentration zentral wichtiger Radikale wie OH wesentlich beeinflussen (vgl. die Bemerkung über die Wirkung des Hydroxyradikals am Ende des vorhergehenden Abschnittes), oder weil sie zur Ozonbildung beitragen können. Die Wechselwirkung mit der Methanoxydationskette ist dabei ebenfalls von Bedeutung, doch soll hier diese Kette, die durch



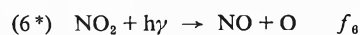
oder auch (weniger wichtig) durch Einwirkung von  $\text{O}(^1\text{D})$  auf Methan gestartet wird und über eine Reihe von Radikalen sowie Formaldehyd als wesentliches Zwischenprodukt zu CO resp.  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  führt, nicht im Detail beschrieben werden; die relative Bedeutung verschiedener Verzweigungen in dieser Kette ist noch nicht vollständig geklärt.

Die wichtigste der zusätzlichen Radikal-Radikalreaktionen ist



vor allem, wenn die kürzlich mit einem Laser – magnetischen Resonanzsystem direkt gemessene hohe Reaktionsgeschwindigkeit (ca. 30 mal schneller als bisher angenommen) richtig sein sollte.

Sie führt einerseits zu einer Erhöhung der OH-Konzentration mit den erwähnten Folgen (Verstärkung der  $\text{ClO}_x$  und Schwächung der  $\text{NO}_x$ -Effekte) und bedeutet gleichzeitig eine Ozonproduktion, da sie unterhalb von 25 km fast quantitativ von



mit anschliessender Ozonbildung im Dreierstoss gefolgt ist. Diese Ozonquelle übertrifft im untersten Teil der Stratosphäre und natürlich in der Troposphäre die nach unten sukzessive verschwindende Normalproduktion durch Photodissoziation von  $\text{O}_2$ .

Durch mehrfache Überführung von anderen  $\text{HO}_x$ -Radikalen in  $\text{HO}_2$  im Ablauf der  $\text{CH}_4$ -Oxydationskette kann die ozonbildende Wirkung von Reaktion (58) wesentlich gefördert werden. Es ist dies das Reinluftäquivalent zur Ozonbildung im Smog ( $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  + ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Einwirkung

von UV-Licht), auf die aber hier nicht eingetreten werden soll, da der Beitrag zum weltweiten Ozonbudget doch relativ gering ist. Es ist daher nicht ausgeschlossen [9], dass im troposphärischen Ozonhaushalt (im Gegensatz zur unteren Stratosphäre) die an Ort und Stelle ablaufende Photochemie wieder von Bedeutung ist. Die vorliegenden Beobachtungen lassen zwar eher darauf schliessen, dass sie hinter dem Transporteinfluss zurücksteht, doch ist das Verhältnis zwischen beiden noch nicht genau bekannt.

## 5. Anthropogene Einwirkungen auf die Ozonschicht

### a. Der Transport der Spurengase

Wie schon erwähnt, hat die Realisierung einer möglichen anthropogenen Gefährdung der Ozonschicht das rasche Vorantreiben der Erforschung des stratosphärischen Spurengassystems bewirkt. Diese Gefährdung ergibt sich aus der Tatsache, dass im Gegensatz zur Chapmantheorie, in der nur die permanenten atmosphärischen Hauptbestandteile eine Rolle spielen, nun Spurengase die Abbauseite des Ozonbudgets dominieren, wobei viele dieser Substanzen natürlich in so kleinen Mengen vorkommen, dass anthropogene Quellen leicht zu wesentlichen Konzentrationsänderungen führen können; wichtige Beiträge zu diesem System sind sogar ausschliesslich auf menschliche Aktivitäten zurückzuführen.

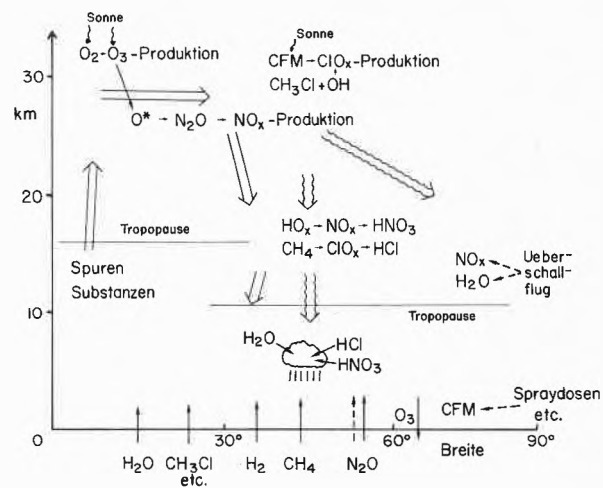


Abb. 12: Quellen, Transport und Senken von Spurenstoffen. Transport durch meridionale Zirkulation: Doppelpfeile; Transport durch Austauschprozesse (Grossturbulenz): gewellte Doppelpfeile; natürliche Quellen: einfache Pfeile; Photodissoziation: einfache gewellte Pfeile. Die eingezeichnete geographische Breite bezieht sich nur auf Transportvorgänge, nicht auf die Lage von Quellen und Senken. Die Spurenstoffe troposphärischer Herkunft werden in erster Linie durch die tropische Tropopause hindurch in die Stratosphäre transportiert; dort geht der weitere Transport vor allem im Winter, wenn er stark entwickelt ist, polwärts und abwärts; die Hauptozonquelle liegt in der tropischen Stratosphäre.

Zum Verständnis der Zusammenhänge ist eine Kenntnis des Transportes nicht nur des Ozons (vgl. Kapitel

3), sondern auch der übrigen Spurengase von Bedeutung, da ihre Quellen keineswegs mit dem Gebiet ihrer Hauptwirksamkeit zusammenfallen (Abb. 12). Die natürlichen semistabilen Verbindungen, d.h. die Muttersubstanzen für den grössten Teil der Radikale, haben ihre Quellen fast alle am Erdboden; ausser Wasser sind alle Produkte biologischer Prozesse – die enge Rückkoppelung zwischen Leben und atmosphärischen Prozessen tritt deutlich hervor. Der Transport in die Stratosphäre ist ein relativ langsamer Prozess; zu einem beträchtlichen Prozentsatz erfolgt er in der Äquatorialzone, wo ein Teil des aufsteigenden Astes der sog. Hadleyzelle (Passatwindssystem) in die Stratosphäre ausgreift; welcher Anteil die Tropopause mittlerer und hoher Breiten nach oben passiert, ist noch nicht genau bekannt, die Trockenheit der Stratosphäre lässt vermuten, dass er relativ gering ist.

In der Stratosphäre fehlen Niederschläge, welche in der Troposphäre einen dauernden Selbstreinigungsprozess ergeben (Auswaschen von Partikeln und von löslichen Gasen). Für Substanzen, die in der höheren Schicht keine direkte Senke besitzen, bleibt nur der relativ langsame Transport nach unten. Es ist in erster Linie diese Langsamkeit der Selbstreinigung der Stratosphäre, welche die Ozonschicht für anthropogene Einwirkungen anfällig macht. Die gefährliche Erhöhung der stratosphärischen Radikalkonzentration kann auf verschiedene Weise erfolgen:

Einbringung künstlicher (industriell produzierter) semistabiler Muttersubstanzen in bodennahe Schichten (Chlorfluormethanproblem, siehe Abschnitt d).

Erhöhung der natürlichen (biologischen) Muttersubstanzproduktion durch Eingriffe in die Bodenzusammensetzung (Düngerproblem, siehe Abschnitt e).

Direkte Einbringung der normalerweise vom Boden stammenden Muttersubstanz in die Stratosphäre (Wasserausstoss der Überschallflugzeuge, siehe Abschnitt b).

Direkte Injektion von Radikalen in die Stratosphäre ( $\text{NO}_x$ -Produktion durch Überschallflugzeuge oder indirekt (über N-Atome) durch Atombombenexplosionen, siehe Abschnitt c).

#### b. Wassereinjektion durch Überschallflugzeuge

Wegen der grossen Trockenheit der Stratosphäre und infolge des langsamen Austausches mit der Troposphäre könnte eine grosse Überschallflugzeugflotte den Wassergehalt dieser Schicht merklich (zwischen 10 und 100%) steigern. Die ursprünglich befürchtete Ozonreduktion infolge der damit erhöhten  $\text{HO}_x$ -Konzentration wird aber weitgehend kompensiert durch die parallel gehende verstärkte Umwandlung von aktivem  $\text{NO}_x$  in  $\text{NHO}_3$ , womit die Ozonzerstörung durch diese Radikalgruppe vermindert wird.

#### c. $\text{NO}_x$ -Injektion durch Überschallflugzeuge

Als zu Beginn dieses Jahrzehnts der  $\text{NO}_x$ -Zyklus als die Hauptkomponente der Ozonzerstörung erkannt

wurde, war es naheliegend, eine massive  $\text{NO}$ -Injektion in der Stratosphäre durch eine kommerzielle Überschallflugzeugflotte als eine wesentliche Gefährdung der Ozonschicht zu betrachten. Das mit beträchtlichem Aufwand während mehrerer Jahre durchgeführte amerikanische Forschungsprogramm zur Abklärung dieser Frage [10, 11], dem andere in Westeuropa parallel liefen, führte zum Schluss, dass das  $\text{NO}_x$  um so wirksamer ist, in je höherem Niveau es injiziert wird (da der  $\text{NO}_x$ -Zyklus wegen Überwiegen von Reaktion (6\*) gegen (42) in der unteren Stratosphäre mit abnehmender Höhe rasch an Wirksamkeit verliert. Für 500 SST des geplanten amerikanischen Typus (im 21-km-Niveau) müsste mit einer Ozonreduktion von etwa 10% gerechnet werden, während 50 Flugzeuge vom Typ *Concorde* oder *Tupolev*, die in nur 17 km Höhe fliegen, nur eine geringfügige Wirkung hätten (einige Zehntelprozent). Es blieb aber eine beträchtliche Unsicherheit [12], vor allem wegen der ungenauen Kenntnis der Zahlwerte einiger wichtiger Reaktionskonstanten wie etwa  $k_{24}$ . Mit dem neuen Wert für  $k_{58}$  errechnet sich für den *Concorde*-Einsatz sogar eine geringe Ozonzunahme (wegen der Ozonproduktion durch diese Reaktion), und die mögliche Schädigung durch einen Einsatz der zweiten Generation der SST (in 21 km Höhe) scheint ebenfalls vermindert.

Ebenso wird die zu erwartende Wirkung von Atomexplosionen in der Stratosphäre mit dem neuen Wert der Reaktionskonstanten herabgesetzt. Dieses Resultat erscheint in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Nachdem nämlich der Aufwärtstrend des nordhemisphärischen Ozongehaltes zwischen etwa 1963 und 1970 zunächst als Erholung von einer vorübergehenden Schwächung durch nukleare  $\text{NO}_x$ -Produktion gewertet wurde, ergaben genauere statistische Analysen keine gesicherten Zusammenhänge zwischen Kernexplosion und atmosphärischem Gesamtzongehalt [13], was aufgrund der damaligen Werte für Reaktionskonstanten nur schwer verständlich schien.

#### d. Das Chlorfluormethanproblem

Seit Rowland und Molina (1974) die Hypothese aufstellten, dass die in grossen Mengen (etwa 0.8 Megatonnen/Jahr) in die Atmosphäre eingebrachten Chlorfluormethanverbindungen (CFM) eine wesentliche  $\text{ClO}_x$ -Quelle für die Stratosphäre darstellen [5, 8], hat sich das Interesse in zunehmendem Masse der möglichen Ozonzerstörung durch diese Belastung der Atmosphäre zugewandt, und es wurden in diese Untersuchungen grössere Mittel investiert, vor allem in den USA, wo etwa 50% dieser Materialien hergestellt werden. Die Hypothese der Ozongefährdung durch diese Verbindungen konnte bis heute nicht widerlegt werden. Mit der Entdeckung der  $\text{ClNO}_3$ -Bildung durch Rowland [14] schien zwar die Ozonwirksamkeit fast auf die Hälfte vermindert (aber keineswegs aufgehoben), doch bringt der neue Wert für  $k_{58}$  sie wieder gut auf das ursprüngliche Niveau zurück. Es wird näm-

lich durch die damit erhöhte OH-Konzentration das Gleichgewicht  $\text{HCl} \leftrightarrow \text{ClO}$  in Richtung des Radikals verschoben – ein gutes Beispiel für die Interdependenz der Radikalgruppen. Im neuesten NASA-Report [15] (vgl. auch [16]) wird damit bei auf heutigem Niveau konstant gehaltener CFM-Produktion eine Ozonverminderung von 14% bei Erreichung des Gleichgewichtszustandes angegeben, wobei allerdings die Unsicherheit noch beträchtlich ist (Faktor 2–3 in beiden Richtungen). Aufgrund dieses Ergebnisses ist im Laufe des Jahres 1978 in den USA ein Verbot für «Non-essential uses» zu erwarten (vor allem Anwendung von CFM in Spraydosen für Körperpflege). Von den Herstellern wird allerdings geltend gemacht, dass noch unbekannte natürliche CFM-Senken in der Troposphäre\* oder allfällige nicht berücksichtigte Reaktionen im stratosphärischen Spurengassensystem eine wesentliche Modifikation der gegenwärtigen Prognosen ergeben könnten. Infolge der grossen natürlichen (auf Zirkulationsschwankungen zurückzuführenden) Variabilität des atmosphärischen Ozongehalts ist es nicht möglich, bereits vorhandene Wirkungen der CFM's aus den vorhandenen Ozonmessreihen zu belegen. Andererseits ist es infolge des spezifischen Wirkungsmechanismus der CFM nicht zugänglich, mit Reglementierungen zuzuwarten, bis die zunehmende atmosphärische Belastung diesen direkten Nachweis zulässt. Da nämlich infolge des langsamen Transportes in die Stratosphäre und wegen während des vergangenen Jahrzehnts erfolgten rapiden Zunahme der CFM-Abgabe an die Troposphäre, noch bei weitem kein Gleichgewicht zwischen stratosphärischem und troposphärischem Gehalt eingetreten ist, würde die Wirkung auch bei völliger Unterbindung der Quelle noch einige Jahre zunehmen und nachher wegen des langsamen Rücktransportes von  $\text{ClO}_x$  nur sehr langsam wieder sinken (Abb. 13). Bei ab heute konstant gehaltener Produktion würde die prozentuale Ozonverminderung noch um einen Faktor 10 steigen (auf den vorn angegebenen Wert). Dies sind die Gründe, die ein Verbot von «non-essential uses» der amerikanischen Environmental Protection Agency (EPA) schon heute als gegeben erscheinen lassen, der zukünftigen Entwicklung unserer Kenntnisse entsprechend könnten weitere Schritte folgen.

Gegenwärtig dürfte noch gut die Hälfte des stratosphärischen  $\text{ClO}_x$ -Gehaltes natürlicher Herkunft sein – mit dem durch Kleinlebewesen im Meer produzierten Methylchlorid als Hauptquelle (auf ca. 7 Megatonnen/Jahr geschätzt). Wie alle nicht voll halogenierten oder Doppelbindungen aufweisenden chlorhaltigen Kohlenwasserstoffe wird  $\text{CH}_3\text{Cl}$  bereits in der Troposphäre

\* Bisher konnte mit Sicherheit keine solche Senke aufgezeigt werden; in Bilanzrechnungen (bisher weltweit in die Atmosphäre eingebrachtes CFM verglichen mit gemessenem atmosphärischem Gehalt) bleibt gegenwärtig der Einfluss einer möglichen Senke innerhalb der Ungenauigkeitsgrenzen.

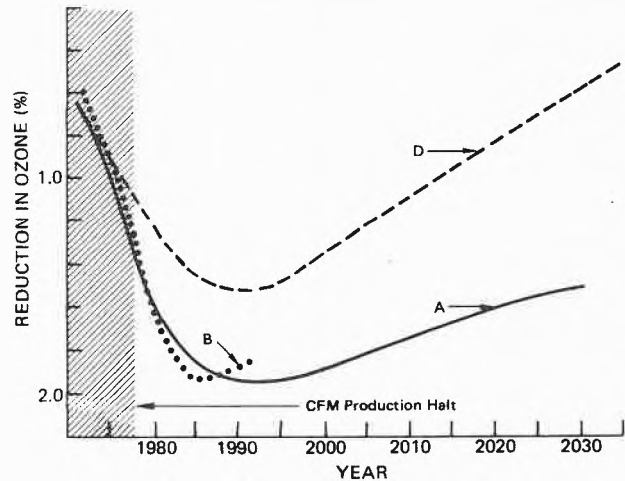


Abb. 13: Zeitlicher Verlauf der prozentualen Ozonreduktion durch CFM, für den Fall eines völligen Emissionsstopps im Jahre 1978 (nach Modellrechnungen dreier verschiedener Gruppen, unter Benützung der alten  $k_{588}$ -Werte), nach [16].

durch Reaktion mit dem OH-Radikal abgebaut, gelangt aber trotz einer Halbwertszeit von weniger als einem Jahr noch in genügenden Mengen in die Stratosphäre, um dort eine natürliche Reduktion des Ozongehaltes von schätzungsweise 1% zu bewirken.

#### e. Gefährdung durch Kunstdünger – ein weit offenes, möglicherweise lebenswichtiges Problem

Weniger im Rampenlicht steht heute das sogenannte «Düngerproblem»; seine Bewältigung ist auch zeitlich weit weniger dringend. Sollte es sich aber als reell erweisen, wäre eine Lösung weit weniger leicht zu finden, da es sich hier keineswegs um «non-essential uses» handelt. Den bereits seit 1975 geäusserten Befürchtungen [17, 18] liegt folgende Tatsache zugrunde: Die Muttersubstanz des heute in erster Linie die Ozonschicht regulierenden stratosphärischen  $\text{NO}_x$ -Gehalts ist  $\text{N}_2\text{O}$ , das im wesentlichen durch mikrobiologische Abbauprozesse von Nitraten am Boden entsteht (Denitrifizierung). Eine künstliche Erhöhung der Nitratproduktion durch Kunstdünger muss damit eine erhöhte  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung zur Folge haben, wobei aber pH-Wert, Wassergehalt des Bodens etc. einen wesentlichen Einfluss ausüben können, da mit diesen Grössen das  $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Verhältnis bei der Denitrifikation erheblich variieren kann. Man erwartet, dass gegen Ende dieses Jahrhunderts die künstliche die natürliche Nitratproduktion erreicht.

Die mögliche Auswirkung auf die Ozonschicht ist gegenwärtig noch als weitgehend offene Frage zu betrachten: Vor allem ist der natürliche Kreislauf des  $\text{N}_2\text{O}$  noch völlig ungenügend abgeklärt; die Annahmen über die atmosphärische Lebensdauer des Gases schwanken zwischen 5 und 150 Jahren [19], wobei die hohe Zeitkonstante einer rein stratosphärischen Zerstörung (Überführung in  $\text{NO}_x$  durch Reaktion (46) und in  $\text{N}_2$  durch Photodissoziation (5\*)) entspricht), während die kurze auf umstrittenen Messungen der natürlichen

Schwankungsbreite von  $N_2O$  sowie der maritimen Produktion des Gases beruht; sie würde die Existenz einer grossen noch unbekanntes  $N_2O$  Senke in der Troposphäre voraussetzen. Die zu erwartende Schwächung der Ozonschicht durch Kunstdüngergebrauch ist praktisch proportional zur atmosphärischen Lebensdauer des  $N_2O$  – ist die kurze Zeit richtig, wird auch eine massive Düngung nur geringe Folgen zeitigen, während im anderen Extremfall eine Schwächung von 10–30% zu befürchten ist – wobei natürlich die ebenfalls ungenau bekannte und vermutlich stark variable Fraktionierung in  $N_2O$  und  $N_2$  bei der Denitrifizierung wie auch der Anteil des Düngers, der in langlebige Reservoirs übergeführt wird, eine wesentliche Rolle spielen. Wegen des grossen atmosphärischen  $N_2O$ -Reservoirs muss keine rasche Wirkung auf das Ozon erwartet werden – eine einmal eingetretene Veränderung klingt aber noch langsamer ab als im CFM-Falle. Im Gegensatz zu jenem Problem bleibt noch genügend Zeit, um die noch offenen Fragen abzuklären; sollte sich dabei eine reelle Gefährdung ergeben, wird hingegen ein Entscheid sehr viel schwieriger sein, da es nicht nur um materielle Interessen geht, sondern der Schutz der Ozonschicht gegen das Welternährungsproblem abzuwägen wäre.

#### 6. Verifizierung der Modellrechnungen durch Spurengasmessungen

Die Prognosen über eine – mögliche – Gefährdung der Ozonschicht mit ihren noch undurchsichtigen Folgen beruhten bisher im wesentlichen auf Modellrechnungen – nämlich auf einer Kombination von photochemischen Modellen des stratosphärischen Spurengassystems mit meist stark vereinfachten Modellen des atmosphärischen Transports. Vor allem im Zusammenhang mit der CFM-Frage und ihrer wirtschaftlichen Implikation ist die Verifikation der theoretischen Resultate durch Messungen in der Atmosphäre ein dringendes Problem geworden.

Als zu Beginn dieses Jahrzehnts das Problem der anthropogenen Beeinflussung aktuell wurde, lagen, abgesehen vom Ozon (dessen Verteilung ebenfalls noch nicht genügend genau bekannt ist, siehe Kapitel 3) und von wenigen Wasserdampfbeobachtungen [20], praktisch noch keine Spurengasmessungen in der Stratosphäre vor, nicht überraschend übrigens, da das Mischungsverhältnis zur Luft sehr niedrig ist. Dieses liegt für die wichtigsten stabilen Muttersubstanzen im ppm- (für die chlorhaltigen sogar im ppt-) Bereich, für die Radikale und reaktiven Verbindungen im ppb-, zum Teil im ppt-Bereich. Es mussten daher erst die nötigen Messmethoden entwickelt werden. Sie sind recht vielfältig und können hier nicht im Detail beschrieben werden. In mannigfaltiger Weise werden optische Methoden (Absorptions- und Emissionsmessungen) eingesetzt, zunächst vom Boden, von hoch-

fliegenden Flugzeugen und grossen Stratosphärenballonen aus [21, 22]; für die kommende Überwachung der Stratosphäre werden entsprechende Satellitenmessungen von Bedeutung sein. In situ Messungen wurden mit Filtern (z. B.  $HNO_3$ ,  $HCl$ ) [23], mit Aufnahme von Proben durch Ballone, Flugzeuge und Raketen und nachfolgender Verarbeitung mit dem Gaschromatographen [24–26], z. T. unterstützt durch Elektroneneinfang Detektoren durchgeführt. Einzelne Substanzen wurden auch durch typische chemische Reaktionen beobachtet (z. B.  $NO$  [27],  $CO$ ,  $H_2$  [28]), und schliesslich dient Laserresonanzfluoreszenz zum quantitativen Nachweis von Radikalen mit sehr kleinen Konzentrationen ( $OH$ ,  $Cl$ ,  $ClO$ ) [29, 30], während Matrix Isolation und paramagnetische Resonanz für  $HO_2$  verwendet wird [31].

Bei der Interpretation der Resultate muss berücksichtigt werden, dass viele Substanzen (ähnlich wie Ozon selbst) eine grosse Variabilität in Zeit und Raum aufweisen, einzelne ausserdem einen ausgeprägten Tagesgang.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache kann man in bezug auf die  $NO_x$ -Komponenten von einer guten Übereinstimmung von Theorie und Beobachtung sprechen, ebenso für die stratosphärische CFM-Verteilung. Gewisse Diskrepanzen ergeben sich noch bei den mit Laserresonanzfluoreszenz durchgeführten  $ClO_x$ -Messungen [30], die ungewöhnlich hohe Schwankungsbreiten zwischen den wenigen Messflügen aufweisen, wobei z. T.  $ClO$ -Werte gefunden wurden, die höher sind als der durch Modelle errechnete Gesamtschlorgehalt; auch die vom selben Autor mit analogen Methoden ausgeführten  $OH$ -Messungen [29] weisen unerklärlich hohe Schwankungen bei absolut gesehen sehr hohen Werten auf. Wenn auch hier noch Unstimmigkeiten bestehen, die geklärt werden müssen, so kann sicher nicht von einer Widerlegung eines  $ClO_x$ -Einflusses und damit des CFM-Problems gesprochen werden.

Im Rahmen des mit Unterstützung der UNEP anlauenden «Ozone Research and Monitoring Program» der Meteorologischen Weltorganisation, bei dem der weitere Ausbau dieser Messungen einen Eckpfeiler bildet, sollen vor allem auch (sehr aufwendige) Experimente zur gleichzeitigen Messung möglichst vieler Spurenstoffe durchgeführt werden. Wegen der erwähnten grossen Variabilität ist dies die einzige Möglichkeit, durch direkte Messungen die Korrektheit des verwendeten photochemischen Modells zu prüfen.

#### 7. Mögliche Folgen einer anthropogenen Beeinflussung der Ozonschicht

Wie schon erwähnt, ist die Ozonschicht ein notwendiger Schutzschild für das Leben auf der Erde. Deshalb lässt ihre Schwächung biologische Konsequenzen befürchten. Verminderung des Gesamt Ozons um 1% lässt das UV-B, d. h. die biologisch wirksame Kompo-

nente zwischen 280 und 320 nm um etwa 2% ansteigen (noch kurzwelligere Anteile, die unmittelbar tödlich wirken, werden nach wie vor absorbiert). Aufgrund statistischer Untersuchungen über die Breiten- und damit Ozonabhängigkeit von Hautkrebs muss eine entsprechende Zunahme dieser Krankheit um 4% erwartet werden. Sonst sind aber kaum quantitative oder auch nur gesicherte qualitative Resultate über die Wirkung kleiner Zusatzdosen von UV-B vorhanden. Vor allem ist über mögliche ökologische Folgen sehr wenig bekannt, man weiss nicht, bis zu welcher Grenze zu erwartende Mutationen durch Selbstheilung der Organismen unwirksam werden. Das neuestens bekanntgewordene, unerwartete Resultat, dass schon mässige UV-B-Belichtung Fischlaich in Wasser (das selbst UV-absorbierend ist) schädigt, zeigt, dass entsprechende Untersuchungen dringend notwendig und noch weitere Überraschungen nicht auszuschliessen sind.

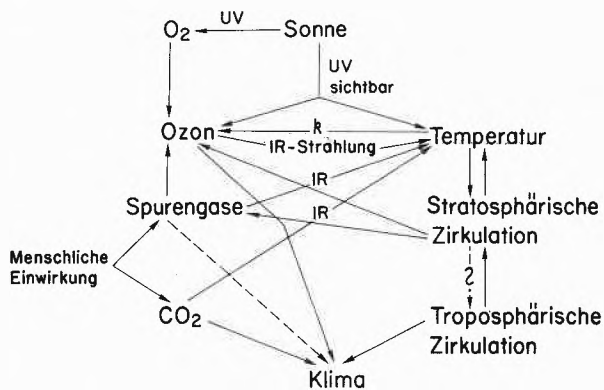


Abb. 14: Schema des Rückkoppelungssystems Ozon- und Spurengasverteilung – infrarotes Strahlungssystem – Stratosphären-temperatur – stratosphärische Zirkulation – troposphärische Zirkulation, unter Einwirkung der Sonnenstrahlung; Auswirkung auf die weltweite Klimaverteilung.

Nicht viel besser ist unser Verständnis der möglichen klimatischen Auswirkungen eines Eingriffs in die Ozonschicht. Eine direkt ins Gewicht fallende Temperaturänderung an der Erdoberfläche ist nach ersten Rechnungen als Folge einer Änderung des stratosphärischen Ozongehaltes nicht zu erwarten (dagegen können die CFMs durch ihre eigene Absorption im IR zu einer Verstärkung des Treibhauseffektes und damit zu einer Erwärmung um einige Zehntelgrad führen [33]). Vor allem wird eine Verminderung des Ozongehaltes, die sich im Falle der CFM-Einwirkung auf den wärmsten oberen Teil der Ozonschicht konzentriert, dort zu einer spürbaren Abkühlung führen, womit durch Änderung sowohl des horizontalen wie des vertikalen Temperaturgradienten die grossräumigen stratosphärischen Zirkulationsverhältnisse modifiziert würden. Wegen der mannigfachen Rückkoppelung in diesem System (T-Abhängigkeit der Reaktionskonstanten, Transport von Spurengasen etc., siehe Abb. 14) ist aber eine quantitative Abklärung äusserst schwierig. Vor allem weiss man noch sehr wenig über eine mögliche Rückwirkung

von Veränderungen in der Stratosphäre mit ihrer vergleichsweise geringen Masse (und damit auch Energie) auf die Zirkulation in der Troposphäre. Eine Lösung dieses Problems, das gleichberechtigt neben die dringende Frage nach der Klimaänderung tritt, die durch weitere Steigerung des atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Gehaltes (aus fossilen Brennstoffen) zu erwarten ist, kann in vollem Umfang wohl erst durch den weiterentwickelten Einsatz 3dimensionaler Modelle der allgemeinen Zirkulation erreicht werden, in die das photochemische Modell integriert wird, eine Aufgabe, welche noch über die Möglichkeiten der gegenwärtigen Computergeneration hinausgeht. Solange die Folgen einer Modifikation der Ozonschicht nicht besser abgeschätzt werden können, bleibt äusserste Vorsicht am Platz.

#### Literaturverzeichnis

- 1 S. Chapman: Mem. Roy. Met. Soc 3 (1930) 103.
- 2 H. U. Dütsch: Pure appl. Geophys. 116 (1978) 511.
- 3 J. Hampson: "Photochemical Behaviour of the Ozone Layer", Can. Arm. Res. Develop. Establ., Techn. Note 1627, Valcartier, Quebec 1964.
- 4 H. S. Johnston: Science 173 (1971) 517.
- 5 F. S. Rowland and M. J. Molina: Rev. Geophys. and Space Phys., 13 (1975) 1.
- 6 D. R. Bates and M. Nicolet: J. Geophys. Res. 55 (1950) 301.
- 7 D. Heath, A. J. Krueger and P. J. Crutzen: Science 197 (1977) 886.
- 8 M. S. Molina and F. S. Rowland: Nature 249 (1974) 810.
- 9 W. Chameides and J. C. G. Walker: J. Geophys. Res. 78 (1973) 8751.
- 10 A. J. Grobner, S. C. Coroniti and R. H. Cannon, jr: The Effect of Stratospheric Pollution by Aircraft, Final Rep., Dept. of Transport, Climatic Impact Assessment Program, Washington D. C., Dec. 1973.
- 11 Climatic Impact Committee: "Environmental Impact of Stratospheric Flight, National Acad. Sci., Washington D. C. 1975"
- 12 W. H. Duewer, D. J. Wuebbles, H. W. Ellsaesser and J. S. Chang: Proceedings of Ozone Symposium at Dresden, 1976, Potsdam 1977, Bd. II, 361.
- 13 J. K. Angell and J. Korshover: Mon. Weath. Rev. 104 (1976) 63.
- 14 F. S. Rowland, J. E. Spencer and M. J. Molina: J. Phys. Chem. 80 (1976) 2711.
- 15 R. D. Hudson: "Chlorofluoromethanes and the Stratosphere", NASA Reference Publ. 1010, 1977.
- 16 Panel on Atmospheric Chemistry: "Halocarbons: Effects on Stratospheric Ozone, Nat. Acad. Sci., Washington D. C. 1976."
- 17 M. B. McElroy: "Chemical Process in the solar system: A kinetic perspective" in MTP Internat. Review of Science, Butterworth, London 1976.
- 18 P. J. Crutzen: Geophys. Res. Lett. 3 (1976) 169.
- 19 H. S. Johnston: J. Geophys. Res. 82 (1977) 1767.
- 20 H. J. Mastenbrook: Int. Conf. on Structure, Composition and General Circulation of the Upper and Lower Atmosphere and Possible Anthropogenic Perturbations. Vol. 1, Toronto 1974.
- 21 M. Ackerman, D. Frimout, A. Girard, M. Gottignies and C. Muller: Geophys. Res. Lett. 3 (1976) 81.
- 22 W. J. Williams, J. J. Kusters, A. Goldman and D. G. Murcray: Geophys. Res. Lett. 3 (1976) 383.
- 23 A. L. Lazrus, B. W. Gandrud, R. N. Woodard and W. A. Sedlacek: Geophys. Res. Lett. 2 (1975) 439.
- 24 D. H. Ehhalt, L. E. Heidt, R. H. Lueb and E. A. Martell: J. Atmos. Sci. 32 (1975) 163.

- 25 *D. Pierotti and R. A. Rasmussen*: J. Geophys. Res. 82 (1977) 5823.  
 26 *A.L. Schmeltekopf, P.D. Goldan, W.R. Henderson, W.J. Harrop, T.L. Thompson, F.C. Fehsenfeld, H.I. Schiff, P.J. Crutzen, L.S.A. Isakson and E.E. Ferguson*: Geophys. Res. Lett. 2 (1975) 393.  
 27 *J.W. Drummond, J.W. Rosen and D.J. Hoffmann*: Nature 265 (1977) 319.  
 28 *W. Seiler*: Tellus 26 (1974) 116.  
 29 *J.G. Anderson*: Geoph. Res. Lett. 3 (1976) 165.  
 30 *I.G. Anderson, J.J. Margitan and D.H. Stedman*: Science 198 (1977) 501.  
 31 *D. Mihelcic, D.H. Ehhalt, C.F. Kulesa, J. Klomfass, M. Trai-ner and U. Schmidt*: Pure Appl. Geophys. 116 (1978) 530.  
 32 *T.J. Fears, J. Scotto and M.A. Schneidermann*: Int. J. Skin Cancer, 1974.  
 33 *V. Ramanathan*: Science 190 (1975) 50.

## 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 Co-ordination Number of Aquairidium (III)\*

P. Beutler and H. Gamsjäger\*\*

Institut für Physikalische Chemie, Montanuniversität Leoben, A-8700 Leoben, Austria

P. Baertschi

Eidg. Institut für Reaktorforschung (E. I. R.), CH-5303 Würenlingen, Switzerland

#### Abstract

Crystalline iridium(III) perchlorate hydrate has been prepared and used to determine the co-ordination number of aquairidium (III). Its X-ray powder patterns were recorded and turned out to be almost identical with that of  $\text{Rh}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)_3$ . With an  $^{18}\text{O}$ -tracer technique the co-ordination number of aquairidium (III) was found to be  $6.0 \pm 0.2$ . Thereby the octahedral geometry of  $\text{Ir}(\text{OH})_2^{3+}$ , previously inferred from the u. v.-visible spectrum, is strongly supported.

In a previous paper [1] describing the preparation of aquairidium(III), it was concluded from its u. v.-visible spectrum that the water molecules adopt an octahedral configuration around the central Ir(III). In order to determine the co-ordination number directly, an  $^{18}\text{O}$ -tracer technique based on the inertness of the  $5d^6$  Ir(III) centre was employed.  $^{18}\text{O}$ -labelled aquairidium (III) perchlorate was prepared and dissolved in water of normal isotopic composition. Complete exchange between ligand and solvent water was effected by heating with concentrated  $\text{HClO}_4$ . Water was sampled from the reactant mixture and its  $^{18}\text{O}$ -content determined by mass spectrometry. From the experimentally observed parameters, as mol fractions of  $^{18}\text{O}$  in the starting material and in the reaction products after having attained exchange equilibrium, and the analytical composition of the system, the coordination number of Ir(III) was evaluated.

\* Received March 25, 1978

\*\* Correspondence should be addressed to Prof. Dr. H. Gamsjäger

#### Preparation of aquairidium(III) perchlorate

$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$  (1 g; Fluka puriss.) was dissolved in  $^{18}\text{O}$ -labelled  $\text{NaOH}$  (4%  $^{18}\text{O}$ ; 0.1 mol  $\text{dm}^{-3}$ ; 600  $\text{cm}^3$ ). Under these conditions  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  is reduced spontaneously to  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  [2]. The solution was kept at 35–40°C for 3–4 h. Complete substitution of  $\text{Cl}^-$  by  $\text{OH}^-$  was indicated by a gradual colour change from green to light yellow. Immediately after the first tinge of blue had appeared, 10  $\text{cm}^3$  of reactant solution were set aside for later determination of the  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -content (solution A). Ascorbic acid (200 mg) was added to the remaining solution and after cooling to 5°C the pH was brought to ca. 8 with 0.1 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HClO}_4$ . A light yellow precipitate consisting of iridium(III) hydroxide hydrate was formed. The solid product was thoroughly washed with water and dissolved in  $\text{HClO}_4$  (1 mol  $\text{dm}^{-3}$ ; 4  $\text{cm}^3$ ). After dilution with  $\text{H}_2\text{O}$  (100  $\text{cm}^3$ ) the resulting solution was chromatographed on a cation-exchange column (Dowex 50 W  $\times$  8, mesh 50/100) to separate mono- and polynuclear Ir(III) cations. The intermediate fraction of the eluate with 2 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HClO}_4$  contained aquairidium(III) ion showing the typical pronounced absorption bands at 265 and 310 nm [1]. When this solution was evaporated under vacuum at room temperature aquairidium perchlorate crystallized out in form of needles 1–2 mm in length. The extremely hygroscopic substance was transferred rapidly to a filtering crucible and sucked until most of the adherent mother liquor was removed. The still wet crystals were mounted on glass carriers and X-rayed immediately to avoid untimely dissolution, which usually started after ca. ½ h.

#### X-ray powder pattern of aquairidium(III) perchlorate

Powder patterns with  $\text{Cu-K}_\alpha$  radiation were recorded for the crystals obtained as described above. The data can be indexed on the basis of a face centered cubic structure with a unit cell of  $1.115 \pm 0.002$  nm. Almost identical patterns have been observed with  $\text{Rh}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)_3$  [3], suggesting that aquairidium(III)

perchlorate has the same structure and formula. For comparison the principal lines of the two substances are given in Table 1.

Table 1: Principal X-ray diffraction lines for  $\text{Ir}(\text{OH}_2)_6(\text{ClO}_4)_3$  and  $\text{Rh}(\text{OH}_2)_6(\text{ClO}_4)_3$  respectively

h k l	d/nm (calc.)		d/nm (obs.)		I/I <sub>1</sub>	
	Ir	Rh	Ir	Rh	Ir	Rh
1 1 1	0.644	0.644	0.645	0.646	28	24
2 0 0	0.558	0.558	0.557	0.560	29	21
2 2 0	0.394	0.395	0.393	0.394	100	100
3 1 1	0.336	0.336	0.335	0.336	14	10
4 0 0	0.279	0.279	0.279	0.279	59	36
3 3 1	0.256	—	0.257	—	11	—
4 2 0	0.249	0.250	0.249	0.249	19	9
4 2 2	0.228	0.228	0.228	0.228	16	16
511, 3 3 3	0.215	0.215	0.214	0.215	24	24
4 4 0	0.197	0.198	0.197	0.197	10	10
5 3 1	0.188	0.189	0.188	0.189	12	10
600, 4 4 2	0.186	0.186	0.186	0.186	12	10
6 2 0	0.176	0.176	0.176	0.176	17	14
6 2 2	0.168	—	0.168	—	5	—
711, 5 5 1	—	0.156	—	0.156	—	9
4 4 4	0.161	—	0.162	—	8	—
6 4 2	0.149	0.149	0.149	0.149	9	14
882, 6 6 0	—	0.132	—	0.131	—	3

#### Direct determination of the co-ordination number

Labelled  $\text{Ir}(\text{OH}_2)_6(\text{ClO}_4)_3$  (ca. 100 mg) was dissolved in  $\text{HClO}_4$  (2 cm<sup>3</sup>; 50 %) and kept overnight on a steam bath at 90–100°C. Eventually, the light yellow solution became dark violet (solution B) and exchange equilibrium was attained. It should be noted that even under these conditions  $\text{ClO}_4^-$  does not participate in the exchange reaction. A similar solution with  $\text{Ir}(\text{OH}_2)_6(\text{ClO}_4)_3$  of normal isotopic composition was prepared and used as blank (solution C).

Solution B was carefully analyzed. The Ir content was determined according to the method of Zinser and Page [4]. The total  $\text{ClO}_4^-$ -concentration was analyzed by a cation exchange technique and the analytical

excess of acid was titrated potentiometrically using a Gran type procedure [5]. The amount of  $\text{H}_2\text{O}$  present was then calculated from the difference.

For mass spectrometric analysis the water of solutions A, B and C, was completely removed by vacuum distillation using an apparatus described by Baertschi et al. [6]. The distillate water was equilibrated with carbon dioxide which was isotopically analyzed in a double collector mass spectrometer.

The co-ordination number  $N$  was calculated from equation (1)

$$N = \frac{(x_b - x_c) \cdot W}{(x_a - x_c) \cdot M} \quad (1)$$

where  $x_a$ ,  $x_b$ ,  $x_c$  are mol fractions of  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  in solutions A, B and C respectively,  $W/\text{mmol g}^{-1}$  is the amount of water per mass of solution B and  $M/\text{mmol g}^{-1}$  is the amount of iridium per mass of solutions B.

In four experiments the following values for  $N$  were found: 6.0, 6.1, 5.7, 6.2. This leads to a co-ordination number of

$$N = 6.0 \pm 0.2$$

It should be emphasized that during the preparation and purification of  $\text{Ir}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  apparently no exchange between ligand and solvent water occurred. This indicates a high degree of inertness comparable to that of  $\text{Rh}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  [7].

We thank the Austrian Foundation for the Promotion of Scientific Research for support (project 3290).

#### Literature

- 1 P. Beutler and H. Gamsjäger: J.C.S. Chem. Comm. (1976) 554.
- 2 D. A. Fine: Inorg. Chem. 8 (1969) 1014.
- 3 G. H. Ayres and J. S. Forrester: J. Inorg. Nucl. Chem. 3 (1957) 365.
- 4 E. J. Zinser and J. A. Page: Analyt. Chem. 42 (1970) 787.
- 5 G. Gran: Analyst 77 (1952) 661.
- 6 P. Baertschi and M. Thürkuf: Helv. Chim. Acta 42 (1959) 282.
- 7 W. Plumb and G. M. Harris: Inorg. Chem. 3 (1964) 542.

## Stabile Zink-Komplexe von 3-Amino-2H-azirinen \*

Kurt Dietliker, Ursula Schmid, Gabriele Mukherjee-Müller und Heinz Heimgartner \*\*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

#### Abstract

3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirine (4a), which is known to react easily with Brønsted acids and electrophiles, forms a stable complex 5a with  $\text{ZnBr}_2$ . In contrast to all other reactions

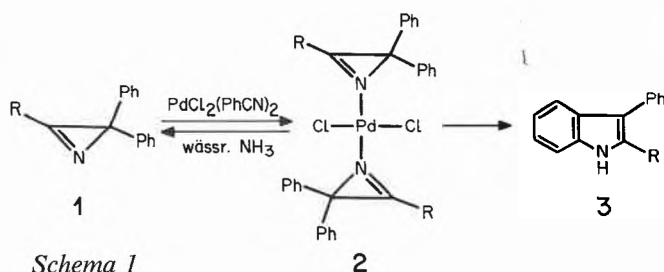
of 4a, the three-membered ring in this complex is preserved. The spectral data are discussed in comparison with the recently reported Pd(II)-complexes of 2H-azirines.

2H-Azirine haben als Synthone für Heterocyclen in den letzten Jahren eine grosse Bedeutung erlangt (vgl. [1–5]). Gut untersucht sind vor allem thermische und photochemische Reaktionen, während Reaktionen in Gegenwart von Metallkomplexen oder Metallsalzen erst in neuerer Zeit beschrieben worden sind [6–9].

\* Eingegangen am 10. April 1978.

\*\* Korrespondenzadresse: Dr. H. Heimgartner, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

Dabei sind in erster Linie Dimerisierungsprodukte der 2H-Azirine oder intramolekulare Ringschlussreaktionen beobachtet worden. Vor kurzem berichtete z. B. eine japanische Arbeitsgruppe [8] über die Palladium(II)-katalysierte Umwandlung von 2,2-Diphenyl-2H-Azirinen (**1**) in Indole (**3**, Schema 1). Diese Isomerisierung, die für  $R = \text{CH}_3$  in Decalin rein thermisch bei  $170^\circ\text{C}$  mit einer Halbwertszeit von 53 Min. verläuft, weist in Benzol bei  $30^\circ\text{C}$  in Gegenwart von 0,05 Moläquiv. Dichlor-bis-benzonitril-palladium(II) eine Halbwertszeit von 360 Min. auf [8]. Als Zwischenprodukte konnten Palladium(II)-Komplexe isoliert werden, denen die Struktur **2** zugeschrieben wurde. Bei der Behandlung dieser Komplexe **2** mit wässrigem Ammoniak werden die entsprechenden 2H-Azirine wieder freigesetzt. Kürzlich ist nun von Hassner et al. [10] die Synthese und Struktur einer Reihe dieser Palladium(II)-Komplexe publiziert worden. Die Struktur des Dichlor-bis[3-(4-tolyl)-2H-Azirin] palladiums – die vier Liganden um das planare Palladium weisen trans-Konfiguration auf – ist durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse gesichert [10].

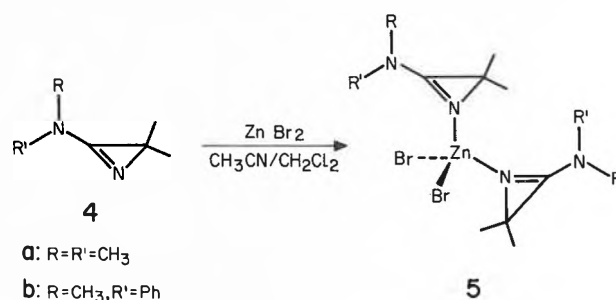


Schema 1

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Reaktivität von 3-Dialkylamino-2H-Azirinen (**4**; für Reaktionen mit Brönstedsäuren siehe [11], mit Elektrophilen siehe [12]) interessierte uns auch das Reaktionsverhalten von **4** in Gegenwart von Lewisäuren. Die Umsetzung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-Azirin (**4a**) mit 0,5 Moläquiv. Zinkbromid in einem 1:1-Gemisch von Acetonitril/Methylenchlorid bei Raumtemperatur lieferte nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Aceton/Äther einen farblosen Festkörper vom Smp.  $92,5\text{--}94,5^\circ\text{C}$ . Aufgrund der Elementaranalyse (C, H, N;  $\pm 0,3\%$ ) handelt es sich dabei um einen 2:1-Komplex des 2H-Azirins **4a** und Zinkbromid. Im IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ) weist der Komplex bei  $1804\text{ cm}^{-1}$  eine intensive  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande auf, die im KBr-Spektrum als Doppelbande bei  $1826$  und  $1801\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Weitere charakteristische Banden treten in  $\text{CHCl}_3$  bei  $1438$ ,  $1417$ ,  $1378$ ,  $1329$ ,  $1126$ ,  $1068$ ,  $1002$  und  $887\text{ cm}^{-1}$  auf. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) absorbieren die C-Methylgruppen als Singulett bei  $1,52\text{ ppm}$  und die  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen als zwei Singulette bei  $3,30$  und  $3,15\text{ ppm}$ ; das protonenentkoppelte  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) weist Signale

bei  $163,6$  (C(3)),  $43,8$  (C(2)),  $39,8$  und  $38,3$  ( $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ) und  $24,0\text{ ppm}$  ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ) auf\*.

Diese Daten stimmen sehr gut mit den Werten überein, die von Hassner et al. für den Palladium(II)-Komplex des 3-Amino-2H-Azirins **4a** publiziert wurden [10]. Am deutlichsten sind die Unterschiede zum freien Liganden **4a** im IR-Spektrum\*: Die  $(\text{C}=\text{N})$ -Bande ist im Komplex um  $34\text{ cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben, wie es für komplexierte Imine bekannt ist (vgl. die in [10] zitierte Literatur). Die Lage der  $\text{C}=\text{N}$ -Bande bei  $1804\text{ cm}^{-1}$  zeigt auch, dass die Dreiringstruktur erhalten geblieben ist, da für entsprechende ungespannte Amidiniumsalze  $\nu(\text{C}=\text{N})$  im Bereich von  $1720\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$  auftritt [13] (vgl. auch [14]). Die Nicht-

a:  $R=R'=\text{CH}_3$ b:  $R=\text{CH}_3, R'=\text{Ph}$ 

5

Schema 2

äquivalenz der Methylprotonen der  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist auf eine erschwerte Rotation um die C(3), N-Bindung, d. h. einen wesentlichen Beitrag der mesomeren Grenzstruktur **B** (Schema 2) hin. Erstaunlich gering sind die Differenzen der chemischen Verschiebungen in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren des 2H-Azirins **4a** und des Komplexes **5a**; auch dies steht in guter Übereinstimmung mit den Palladium(II)-Komplexen von 3-Aryl-2H-Azirinen [10].

Ein zu **5a** analoger Komplex **5b** (Smp.  $149,8\text{--}151,7^\circ\text{C}$ ) wurde bei der Umsetzung von 3-(N-Methylanilino)-2,2-dimethyl-2H-Azirin (**4b**) [15] und Zinkbromid erhalten (Ausbeute 90%).

Wie schon seit langem bekannt ist, bilden Zinkhalogenide mit Aminen Komplexe des Typs  $\text{ZnX}_2(\text{Amin})_2$  (vgl. z. B. [16]). Ihr tetraedrischer Bau ist seither durch Röntgen-Kristallstrukturanalysen mehrfach bewiesen worden, so z. B. für die Zinkchlorid-Komplexe von

\* Das 2H-Azirin **4a** weist die folgenden spektralen Daten auf: IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1768$  ( $\text{C}=\text{N}$ ),  $1451$ ,  $1432$ ,  $1410$ ,  $1372$ ,  $1326$ ,  $1240$ ,  $1203$ ,  $1115$ ,  $1065$ ,  $996$  und  $878$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $2,95$  (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ),  $1,31$  (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $167,7$  (C(3)),  $39,7$  (C(2)),  $37,5$  (breit,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ),  $25,0$  ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ).

1,10-Phenanthrolinen [17], Pyridinen [18], Imidazolinen [19], 4-Methylanilin [20] usw. Wie anhand der Komplexe  $ZnX_2(Pyridin)_2$  ( $X = Cl$  [18a],  $X = N_3$  [21] oder  $X = NO_3$  [22]) oder  $ZnX_2(\gamma\text{-Picolin})_2$  ( $X = Cl$  [18b] oder  $X = Br$  [23]) gezeigt wurde, ist die Struktur von  $ZnX_2(Amin)_2$ -Komplexen von der Art der Liganden weitgehend unabhängig. Aufgrund dieser Daten nehmen wir an, dass die hier beschriebenen  $ZnBr_2(Azirin)_2$ -Komplexe ebenfalls eine tetraedrische Struktur besitzen (Schema 2). Dass die Komplexbildung mit dem Zink über das  $sp^2$ -hybridisierte Ringstickstoffatom der 3-Amino-2H-azirine 4 erfolgt, wird durch das  $^1H$ -NMR-Spektrum von 5a (nicht identische N-Methylgruppen), die Analogie zu Imidazol-Komplexen, die über N(3) koordiniert sind [19] [24], und die Analogie zum Palladium(II)-Komplex von 4a [10] nahegelegt\*.

Wir danken Herrn dipl.-chem. U. Vögeli für die Aufnahme von NMR-Spektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

\* Über Reaktionen mit den beschriebenen Komplexen soll in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

#### Literatur

- 1 F.W. Fowler: Adv. heterocyclic Chemistry 13 (1971) 45.
- 2 D.J. Anderson und A. Hassner: Synthesis 1975, 483.
- 3 A. Padwa: Accounts chem. Res. 9 (1976) 371; Chem. Rev. 1977, 37.
- 4 P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid und H.-J. Hansen: Heterocycles 6 (1977) 143.
- 5 V. Nair und K.H. Kim: Heterocycles 7 (1977) 353.
- 6 H. Alper und S. Wollowitz: J. Amer. chem. Soc. 97 (1975) 3541; H. Alper und J.E. Prickett: Chem. Commun. 1976, 191, 483 und 983; iidem., Tetrahedron Letters 1976, 2589; iidem., Inorg. Chemistry 16 (1977) 67; H. Alper, J.E. Prickett und S. Wollowitz: J. Amer. chem. Soc. 99 (1977) 4330.
- 7 K. Hayashi, K. Isomura und H. Taniguchi: Chemistry Letters 1975, 1011.
- 8 K. Isomura, K. Uto und H. Taniguchi: Chem. Commun. 1977, 664.
- 9 Y. Nakamura, K. Bachmann, H. Heimgartner, H. Schmid und J.J. Daly: Helv. 61 (1978) 589.
- 10 A. Hassner, C.A. Bunnell und K. Haltiwanger: J. org. Chemistry 43 (1978) 57.
- 11 S. Chaloupka, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer und W.E. Oberhänsli: Helv. 60 (1977) 2476; B.P. Chandrasekhar, H. Heimgartner und H. Schmid: Helv. 60 (1977) 2270 und dort zitierte Literatur.
- 12 U. Widmer, H. Heimgartner und H. Schmid: Helv. 61 (1978) 815; U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid und W.E. Oberhänsli: Helv. 59 (1976) 2768 und dort zitierte Literatur.
- 13 R. Merenyi in "Iminium Salts in Organic Chemistry", H. Böhme und H.G. Viehe, eds.: Vol. 9, Part I in the series "Advances in Organic Chemistry" (E.C. Taylor, ed.), Wiley-Interscience New York 1976, S.23.
- 14 S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer und K. Bernauer: Helv. 59 (1976) 2566.
- 15 K. Dietliker: geplante Dissertation Universität Zürich.
- 16 J.V. Dubsy und A. Rabas: Collect. Trav. chim. Tcheosl. I (1929) 528; M. Schmid, H.-J. Hansen und H. Schmid: Helv. 56 (1973) 105.
- 17 C.W. Reimann, S. Block und A. Perloff: Inorg. Chemistry 5 (1966) 1185; H.S. Preston und C.H.L. Kennard: Chem. Commun. 1967, 708.
- 18 a) Yu. A. Sokolova, L.O. Atovmyan und M.A. Porai-Koshits: Zh. Strukt. Khim. 7 (1966) 855; b) H. Lynton und M.C. Sears: Canad. J. Chemistry 49 (1971) 3418.
- 19 B.K.S. Lundberg: Acta Cryst. 21 (1966) 901.
- 20 A.B. Ablov und T.I. Malinovskii: Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 123 (1958) 677; Structure Reports 22 (1958) 714.
- 21 I. Agrell: Acta chem. Scand. 24 (1970) 1247.
- 22 A.F. Cameron, D.W. Taylor und R.H. Nuttall: J. chem. Soc. (A) 1971, 3402.
- 23 L. Fanfani, A. Nunzi und P.F. Zanazzi: Acta Cryst. (B) 28 (1972) 323.
- 24 B.C. Wang und B.M. Craven: Chem. Commun. 1971, 290.

## Ternary Surface Complexes

### 1. Complex Formation in the System Silica-Cu(II)-Ethylenediamine\*

#### Preliminary Communication

Alain C.M. Bourg\*\* and Paul W. Schindler\*\*

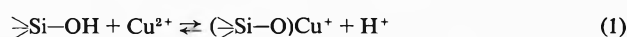
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern (Switzerland)

#### Abstract

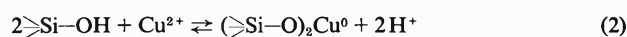
Studies on the adsorption of Cu(II) from aqueous solutions containing ethylenediamine (en) at the silica-water interface reveal the formation of the ternary surface complexes  $(\text{>Si-O})\text{Cu(en)}^+$  (I) and  $(\text{>Si-O})_2\text{Cu(en)}^0$  (II). Comparing the experimentally obtained stability constants with statistical predictions indicates that the formation of (I) is slightly favored whereas the formation of (II) is slightly hindered.

The adsorption of metal ions from aqueous solutions at oxide-water interfaces can be described in terms of

surface complex formation with deprotonated surface OH groups as ligands [1, 2]. Schindler et al. [1] recently reported the stability constants (see Table 1) of Cu(II)-silica surface complexes:



$$*K_1^s(\text{Cu}) = \frac{\{(\text{>Si-O})\text{Cu}^+\}[\text{H}^+]}{\{>Si-OH\}[\text{Cu}^{2+}]} \quad (1a)$$



$$*\beta_2^s(\text{Cu}) = \frac{\{(\text{>Si-O})_2\text{Cu}^0\}[\text{H}^+]^2}{\{>Si-OH\}^2[\text{Cu}^{2+}]} \quad (2a)$$

[ ]: Concentrations of species in the aqueous phase (mole/dm<sup>3</sup>), { } : Concentrations of surface species (mole/kg of the solid oxide).

Within the scope of this model it was assumed that

\* Received April 10, 1978.

\*\* Dr. A. C. M. Bourg and Prof. P. W. Schindler, Institut für anorganische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

only the "free"  $\text{Cu(II)}^{2+}$  ions participate in the surface reaction.

In this communication evidence of the existence of the ternary surface complexes  $(\text{Si-O})\text{Cu(en)}^+$  and  $(\text{Si-O})_2\text{Cu(en)}^0$  is presented. The e. s. r. studies by *Takimoto* and *Miura* [3] of  $\text{Cu(II)}$  complexes adsorbed at alumina and silica surfaces already indicate the possibility of the presence of ternary surface complexes. However their experiments were performed on dehydrated gels and their results are therefore not necessarily applicable to aquatic systems. Our evidence is based on a study of the adsorption of  $\text{Cu(II)}$  from aqueous solutions containing ethylenediamine (en) at the silica-water interface.

### Experimental

(a) Survey: Samples of 2.5 g of silica were immersed in 50 ml of solutions of the composition  $[\text{Cu(II)}]_{\text{total}} = 1.57 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{en}]_{\text{total}} = [\text{Cu(II)}]_{\text{total}}$ ,  $[\text{H}^+] = \text{H}_1 \text{ M}$ ,  $[\text{Na}^+] = (1-2[\text{Cu(II)}]_{\text{total}} - \text{H}_1) \text{ M}$ ,  $[\text{ClO}_4^-] = 1 \text{ M}$ . The mixtures were then alkalinized by addition of variable amounts of solutions of the composition  $[\text{OH}^-] = \text{C M}$ ,  $[\text{ClO}_4^-] = (1-\text{C}) \text{ M}$ ,  $[\text{Na}^+] = 1 \text{ M}$ . The mixtures were agitated for 90 min. at  $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ , after which  $[\text{H}^+]$  was calculated from emf measurements. The supernatant liquid was decanted after centrifugation and the total amount of  $\text{Cu(II)}$  adsorbed was obtained from atomic absorption spectrophotometric analysis of the total  $\text{Cu(II)}$  left in solution. The method of standard additions was used to eliminate possible interferences due to en. The adsorption of  $\text{Cu(II)}$  in the absence of en has been described previously [1].

(b) Auxiliary Constants: The acidity constants of  $\text{enH}_2^{2+}$  and the stability constants of  $\text{Cu(II)-en}$  complexes, for the ionic medium used, were determined separately by standard methods (see Table 1). The concentration of surface silanol groups is not only changed by reactions such as (1) and (2), but also by deprotonation. The empirical equation

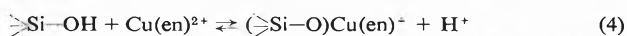
$$\langle \text{Si-O}^- \rangle = (-\log [\text{H}^+]/10.8)^{5.0} \quad (3)$$

was obtained from potentiometric titration of the silica sample in 1 M  $\text{NaClO}_4$  (at  $25^\circ\text{C}$ ).

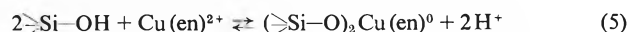
(c) Details: Details concerning the silica sample («Aerosil 200» from Degussa), the preparation of the solutions, the evaluation of the amount of reacting surface groups and of  $[\text{H}^+]$  have been described previously [1]. The adsorption of  $\text{enH}^+$  and  $\text{enH}_2^{2+}$  was found to be negligible with respect to the concentration of surface hydroxyl groups [4].

### Results and Discussion

The experimental data (Fig. 1) indicate that the presence of en does not prevent the adsorption of  $\text{Cu(II)}$  although the percentage of adsorbed  $\text{Cu(II)}$  at a given  $\log [\text{H}^+]$  value is markedly reduced. If one assumes that only  $\text{Cu(II)}^{2+}$  is involved in the surface reactions, the maximum percentage of adsorbed  $\text{Cu(II)}$  should be 50%, the remaining  $\text{Cu(II)}$  being present as  $\text{Cu(en)}_2^{2+}$ . The fact that  $\text{Cu(II)}$  becomes quantitatively adsorbed indicates that  $\text{Cu(en)}_2^{2+}$  may participate in the surface reaction. Possible equations are:



$$*K_1^s(\text{Cuen}) = \langle (\text{Si-O})\text{Cu(en)}^+ \rangle [\text{H}^+] / \langle \text{Si-OH} \rangle [\text{Cu(en)}_2^{2+}] \quad (4a)$$



$$*\beta_2^s(\text{Cuen}) = \langle (\text{Si-O})_2\text{Cu(en)}^0 \rangle [\text{H}^+]^2 / \langle \text{Si-OH} \rangle^2 [\text{Cu(en)}_2^{2+}] \quad (5a)$$

The percentage of adsorbed  $\text{Cu(II)}$  is then given by:

$$\begin{aligned} \% \text{ adsorbed} = & 100 \frac{A}{V} \{ \langle (\text{Si-O})\text{Cu}^+ \rangle + \langle (\text{Si-O})_2\text{Cu}^0 \rangle + \langle (\text{Si-O})\text{Cuen}^+ \rangle \\ & + \langle (\text{Si-O})_2\text{Cuen}^0 \rangle \} / \\ & ([\text{Cu}]_{\text{total}} + \frac{1}{2}[\text{Cu}]_{\text{total}}) \end{aligned} \quad (6)$$

where  $A$  is the weight of silica [kg] and  $V$  the volume of solution [ $\text{dm}^3$ ].

Approximate values for  $*K_1^s(\text{Cuen})$  and  $*\beta_2^s(\text{Cuen})$  can be derived from statistical considerations as presented by *Sharma* and *Schubert* [5] and *Sigel* [6]:

$$*K_1^s(\text{Cuen}) = S_1 *K_1^s(\text{Cu}) \text{ and } *\beta_2^s(\text{Cuen}) = S_2 *\beta_2^s(\text{Cu})$$

where  $S_1 = 2/3$  (or possibly  $1/3$ ) and  $S_2 = 1/12$  (or possibly  $5/12$ ). These values already give a surprisingly good approximation of the experimental data (Figure 1). The best fit is obtained when the statistical factors  $2/3$  and  $1/12$  are replaced by 2 and  $1/24$  respectively (Fig. 1). The stability of  $(\text{Si-O})\text{Cu(en)}^+$  is higher than expected from statistics. This enhanced stability is consistent with *Sigel's* observation [6] on the stability of the ternary complex (oxalate) $\text{Cu(en)}^0$ . On the other hand, the reduced stability of  $(\text{Si-O})_2\text{Cu(en)}^0$  is probably caused by steric restrictions.

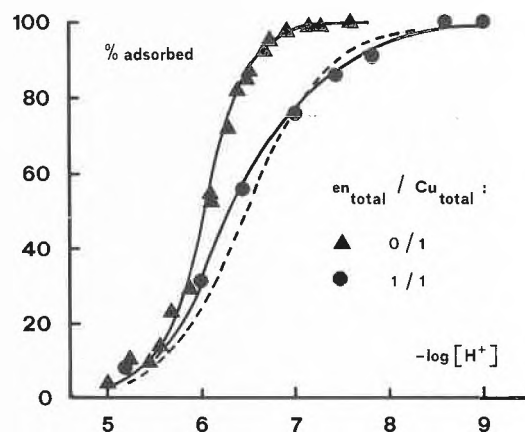


Fig. 1: Adsorption of  $\text{Cu(II)}$  (1 M  $\text{NaClO}_4$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) at silica as a function of  $\log [\text{H}^+]$ . The curves are calculated with the stability constants given in Table 1. (a)  $[\text{en}]_{\text{total}} = 0$ , with  $*K_1^s(\text{Cu})$  and  $*\beta_2^s(\text{Cu})$  from *Schindler* et al. [1], (b)  $[\text{en}]_{\text{total}} = [\text{Cu(II)}]_{\text{total}}$ , with the aforementioned constants modified from statistical considerations ( $S_1 = 2/3$  and  $S_2 = 1/12$ ) in the case of the dotted line and for the best empirical fit in the case of the solid line.

The distribution of the various dissolved and adsorbed  $\text{Cu(II)}$  species can be calculated from the constants given in Table 1 (Fig. 2). Obviously the adsorbed  $\text{Cu(II)}$  is preponderantly present in the form of ternary surface complexes whereas binary surface complexes are of minor importance. However, this is not necessarily true for other  $[\text{en}]_{\text{total}}-[\text{Cu(II)}]_{\text{total}}$  ratios.

Table 1: Equilibrium Constants (25°C, 1 M NaClO<sub>4</sub>)

Formation of surface complexes	Auxiliary constants
Binary complexes *	Acidity constants of ethylenediamine (en)
$\log *K_1^a(\text{Cu}) = -5.52 \pm 0.13$	$\log K_{a1} = -7.42 \pm 0.01$
$\log *K_2^a(\text{Cu}) = -11.19 \pm 0.02$	$\log K_{a2} = -10.11 \pm 0.01$
Ternary complexes	Stability constants of Cu(II)-en complexes
$\log *K_1^a(\text{Cu(en)}) = -5.22$	$\log K_1 = 10.745 \pm 0.003$
$\log *K_2^a(\text{Cu(en)}) = -12.57$	$\log \beta_2 = 20.213 \pm 0.002$

\* From Schindler et al. [1].

Since there exist in nature numerous systems consisting of solid oxides (i.e. clay minerals) and aqueous solutions containing both metal ions and dissolved (organic and inorganic) ligands, ternary surface complexes may be important in soils as well as in natural waters. Further studies on ternary surface complexes are in progress.

#### Acknowledgements

This work was financially supported by the Swiss National Foundation for Scientific Research (Project No. 2.444-0.75). The authors thank *Esther Rohrbach* for her technical assistance in part of the experimental work.

#### References

1 P. W. Schindler, B. Fürst, R. Dick and P. U. Wolf: J. Coll. Interface Sci. 55 (1976) 469.

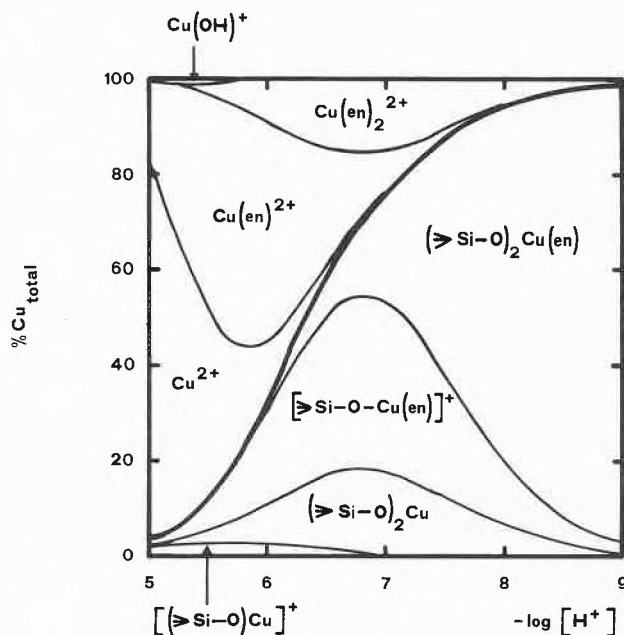


Fig. 2: Distribution of Cu(II) species as a function of  $\log [\text{H}^+]$ .  $[\text{en}]_{\text{total}} = [\text{Cu}]_{\text{total}}$

- 2 H. Hohl and W. Stumm: J. Coll. Interface Sci. 55 (1976) 281.
- 3 K. Takimoto and M. Miura: Bull. Chem. Soc. Jap. 45 (2) (1972) 653.
- 4 A. C. M. Bourg and P. W. Schindler: unpublished results.
- 5 V. S. Sharma and J. Schubert: J. Chem. Educ. 46 (1969) 506.
- 6 H. Sigel: Angew. Chem. 11 (1975) 391.

## Chemie-Dissertationen 1977

### Universität Basel

#### Institut für Anorganische Chemie

Bannwart Christoph: Untersuchungen zur Anwendung fester Silber-Amalgam-Elektroden in der Inversvoltametrie (*H. Seiler* \*).

Bürki Stefan: Ligandaustausch an einem pentakoordinierten makrozyklischen Co(II)-Komplex: Vergleich mit der Co(II) substituierten Carboanhydrase (*Th. Kaden* \*).

Häfliger Hans: Synthese und Metallkomplexe des komplexon-ähnlichen Makrozyklus 5,12-Dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclo-tetradecan-1,4,8,11-tetraessigsäure (*Th. Kaden* \*).

Leugger Alex: Komplexbildungskinetik von 15- und 16gliedrigen Tetraazamakrozyklen mit 3d-Metallionen (*Th. Kaden* \*).

Robbiani Mario: Untersuchungen zur Automation von Trennungen an Ionenaustauschern (*H. Seiler* \*).

Sprecher Charles Alois: Reaktivität von Kupfer-benzimidazol-komplexen mit molekularem Sauerstoff (*A. Zuberbühler* \*).

#### Institut für Organische Chemie

Kanert Werner H.: Bau und Erprobung eines Tieftemperatur-Wärmeflusskalorimeters; ein Beitrag zur Kinetik der Aminolyse von Säureanhydriden (*M. Brenner* \*).

\* = Dissertationsleiter

Käser Dölf: Thermische Umlagerungen 3,3-disubstituierter 3H-Indole (*P. Schiess* \*).

Kräuchi Erwin: Synthese und Fragmentierung von endo- und exo-4-Chloro-1-azaadamantan (*C. A. Grob* \*).

Monnier Charles: Addition von Grignardreagentien an Pyridin-N-oxid und substituierte Pyridin-N-oxide (*P. Schiess* \*).

Ragetti Thomas: Über neue Tetranortriterpene aus Entandrophragma Bussei Harms. und Chukrasia Tabularis A. Juss (*Ch. Tamm* \*).

Randegger Hans: Gezielte Moderation des Quellverhaltens bei der Festphasensynthese (*M. Brenner* \*).

Schaad Werner: Isolierung und Ermittlung der Konstitution neuer Homoiso flavone aus Eucomis bicolor Bak. (*Ch. Tamm* \*).

Volz Ernst: Dinucleosidmonophosphate mit 1-(2'-Desoxy-β-D-ribofuranosyl)-2(1H)-pyrimidon als Baustein und Synthese eines Tetranucleotids (*Ch. Tamm* \*).

Waldmeier Felix: Zur Synthese von Oligonucleotiden mit dem unnatürlichen Nucleosid 1-(2'-Desoxy-β-D-ribofuranosyl)-2(1H)-pyridon (*Ch. Tamm* \*).

#### Physikalisch-Chemisches Institut

Bally Thomas: Experimentelle und theoretische Beiträge zur Abklärung der Möglichkeiten und Grenzen semi-empirischer quantenchemischer Rechenverfahren (*E. Haselbach* \*).

Dens Andres: Zum Begriff der mizellaren Katalyse in Wasser-Öl-Mikroemulsionen (*H.-F. Eicke* \*).

*Schmelzer Andreas*: Nicht-kanonische Molekülorbitale in SCF-Rechnungen (*E. Heilbronner* \*).

*Strahm Ulrich*: Wasserempfindliche Struktur und Eigenschaften endlicher Assoziatemesophasenbildender Tenside in apolaren Medien (*H.-F. Eicke* \*).

#### Institut für Farbenchemie

*Benzler Bernhard*: Über Naphto[1,8-de]-1,3-thiazin und einige funktionelle Derivate (*H. Balli* \*).

*Konstanzer Rosaline*: Synthese, Photo- und Thermoisomerisierung einiger 4-(2-Hetaryliovinyl)benzimidazole (*H. Balli* \*).

*Panea Ioan*: 1-H-Indazolo-dimethincyanine, Synthese und chromotrope Eigenschaften (*H. Balli* \*).

*Winstörfer Erhard*: 4-Benzotriazolylvinyl-hetaryliumsalze: Synthese und photochromes Verhalten (*H. Balli* \*).

### Universität Bern

#### Institut für Anorganische Chemie

*Ehrensperger Hans Ulrich*: Beitrag zur Kenntnis des Elektroabsorptions- und polarographischen Verhaltens von Blei in Propylencarbonat (*E. Schmidt* \*).

*Felix Franz*: Darstellung und Eigenschaften von Pentacyanoferraten mit stickstoffhaltigen aromatischen Liganden (*A. Ludi* \*).

*Hunziker Max*: Synthese und Eigenschaften von Rutheniumkomplexen mit 2,2'-Bipyrimidin und weiteren chelierenden heterozyklischen Liganden (*A. Ludi* \*).

*Kaiser Thomas*: Unabhängige Ausbeuten von Nb-96 in der Spaltung von U-233, U-235 und Pu-239 mit thermischen Neutronen sowie von U-238 mit Bremsstrahlung,  $E_{\max} = 31$  MeV und symmetrische und asymmetrische Spaltung in der Neutronenresonanz bei 0.3 eV von Pu-239 (*H. R. von Gunten* \*).

*Noorlander Paul*: Untersuchung von Deckschichtbildung und Korrosion bei der anodischen Belastung von Cadmium in wässriger Natronlauge (*E. Schmidt* \*).

*Wolf Peter Ulrich*: Untersuchungen über die Grenzflächenchemie von Molybdändisulfid (*P. Schindler* \*).

#### Institut für Organische Chemie

*Battegay-Nussbaumer Yvonne*: Beiträge zur Synthese von Carotinoid-Epoxiden (*H. Pfander* \*).

*Bigler Peter*: Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von Acyloxy-Halogen-Alkanen (*M. Neuenschwander* \*).

*Boss Roland*: Nukleophile Acylierung über Glycidonitrile und Allylätherspaltung mit Palladium auf Aktivkohle (*R. Scheffold* \*).

*Fahrni Hans-Peter*: Push-Pull-Acetylene als Hilfsmittel zur Synthese von Peptiden (*M. Neuenschwander* \*).

*Granwehr Bernhard*: Studien zur Bildung und Ringöffnung von Oxiranderivaten in der Dreikomponenten-Kondensation von Carbanionen,  $\alpha$ -Chloracrylnitril und Carbonylverbindungen (*R. Scheffold* \*).

*Hadorn Martin*: Synthese von «Apocarotinoiden» mit versetzter Kettenmethylgruppe. – Untersuchungen zur Carotinoid-Zusammensetzung in der grossen Brennessel (*Urtica dioica*) (*H. Pfander* \*).

*Leutert Thomas*: Carbonylolefinierungen mit Stickstoff enthaltenden Phosphor-Yliden und Phosphonat-Carbanionen (*A. Marxer* \*).

*Lienhard Ulrich*: Push-Pull-Acetylene als Hilfsmittel in der organischen Synthese (*M. Neuenschwander* \*).

*Révész Laszlo*: Studien zur Synthese von Vernolepin (*R. Scheffold* \*).

*Weber Rolf*: Der Einfluss der O-Acetylierung auf das konformative Verhalten von Gelatine und vom Kollagenmodellpeptid (Pro-Hyp-Gly)<sub>10</sub> (*H. Nitschmann* \*).

#### Institut für Lebensmittelchemie

*Wasserfallen Kurt*: Unterscheidung von Bakterien mit Hilfe der Curie-Punkt-Pyrolyse, der hochauflösenden Gaschromatographie und einer Computerauswertung der Pyrogramme (*E. Baumgartner* \*).

#### Medizinisch-Chemisches Institut

*Dubied André*: Die Rolle der Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten der dimeren Alkohol-dehydrogenase. – Inhibition of horse liver alcohol dehydrogenase by Trifluoroethanol (*J. P. von Wartburg* \*).

*Jenni Bruno*: Untersuchung über die multiplen molekularen Formen der Erythrocyten-Acetylcholinesterase unter der Berücksichtigung der Blutgruppenzugehörigkeit der Spender (*U. Brodbeck* \*).

*Schweikert Kuno*: Wirkungsweise von Transition State-analogen Inhibitoren der Acetylcholinesterase (*U. Brodbeck* \*).

*Wiedmer Therese*: Wechselwirkungen von Acetylcholin-Rezeptor und Acetylcholinesterase mit Lipiden und Bindung des Enzyms an Concanavalin A (*U. Brodbeck* \*).

#### Pharmazeutisches Institut

*Müller Hans-Peter*: Defekte Partikel des Parvo-Virus LU III (*G. Siegl* \*).

### Université de Fribourg

#### Institut de Chimie Inorganique

*Collomb Marius*: Etudes de composés de transfert de charges et de valences mixtes avec des complexes de nickel et de platine planaire (*A. von Zelewsky* \*).

*Flückiger Jean-Rodolphe*: Metallkomplexe mit aliphatischen Triaminen und ihren Schiffsbasen (*C. W. Schläpfer* \*).

*Jungo Charles*: Etude d'un complexe du Co(II) par spectroscopie ESR et théorie de l'état fondamental des systèmes low spin  $d^7$  (*A. von Zelewsky* \*).

#### Institut de Chimie Organique

*Huwiler Alfred*: Zur Photochemischen Umsetzung von 3-Phenyl-2H-azirinen mit Allencarbonsäureestern (*H.-J. Hansen* \*).

*Pauchard Jean-Paul*: Über die Herstellung von Styryl-Derivaten des 2-Phenyl-imidazo-[1,2-a]pyridins und des 2-Phenyl-s-Triazolo[1,5-a]pyridins (*A. E. Siegrist* \*).

*Steiner Ulrich*: Untersuchungen an Tricarbonylisen-Komplexen von bicyclisch 2,3-überbrückten 1,3-Dienen (*H.-J. Hansen* \*).

#### Institut de Chimie Physique

*Nam-Trân Hô*: Contribution à la recherche de la base tronquée optimale dans le cadre de la méthode de mésomérie. – Cyanation anodique du toluène (*O. Klement* \*).

#### Institut de Chimie Physiologique

*Brunner Hans*: Isolierung von glucosehaltigen Glykopeptiden aus der Mukosa des Kaninchen-Dünndarms (*P. Portmann* \*).

*Dreyer Jean-Luc*: Etude de la Répartition Intracellulaire des Enzymes dans les Eosinophiles du Cheval (*P. Portmann* \*).

*Leuthard Peter*: Untersuchungen über die alkalische Kälberdarmphosphatase (*P. Portmann* \*).

*Meyer Jacques*: Etude Comparative des Protéines et de quelques Enzymes Présents dans les Granulocytes Eosinophiles et Neutrophiles du Sang de Cheval (*P. Portmann* \*).

*Reveye Nicolas*: Etude des Iso-Inhibiteurs de la Trypsine du Colostrum Bovin (*P. Portmann* \*).

*Samartzis Anargyros*: Die Abgabe Granulärer Fermente aus Eosinophilen Granulozyten unter Vitamin- und Hormonwirkung (*P. Portmann* \*).

*Sudan Jean-Francois*: Untersuchungen über die Isolierung und die Eigenschaften der alkalischen Darmphosphatase (*P. Portmann\**).

### Université de Genève

#### Département de Chimie Minérale et Analytique

*Baltzinger Jean-Claude*: Etude du Comportement Chimique et Electrochimique du Silicium dans le Système KF-HF (*R. Monnier\**).

*Do Duc Huong*: Etude du Comportement Electrochimique en Milieu Neutre de l'Etain et de l'Alliage  $\text{Sn}_9\text{Hg}$ ; Comparaison avec l'Amalgame Dentaire (*W. Hærdi\**).

*Sanchez Juan*: Contribution à l'Etude du Système  $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$  (*R. Monnier\**).

*Wæfler Jean-Pierre*: Etude de l'Electrolyse de Kolbe en Milieu Non Aqueux et de la Décomposition Thermique de Divers Acétates de Sodium Polyhalogéno-Substitués (*W. Hærdi\**).

#### Département de Chimie Organique

*Bernardinelli Gérald*: Etudes cristallographiques et conformationnelles de muscs macrocycliques (*R. Gerdil\**).

*Dunand Albert*: Géométrie de la liaison carbone-halogène et contacts interhalogènes courts (*R. Gerdil\**).

*Mazenod François Philippe*: Synthèse et transpositions du benzvalène. Une étude par RMN du deutérium (*C.W. Jeford\**).

#### Département de Chimie Physique

*Ginet Lucien*: Résonance Paramagnétique Electronique de Radicaux comportant un Hétéroatome du Groupe V (*E.A.C. Lucken\**).

*Nicollin Daniel*: Etude d'Ions à l'Etat S dans des Monocristaux à Structure en Couches (*H. Bill\**).

*Rivera Jean-Pierre*: Résonance Paramagnétique Electronique de  $\text{Mn}^{2+}$  dans des Boracites. Effets des Changements de Phase  $\text{C}_{3v}^6 - \text{C}_s^{11} - \text{C}_{2v}^5 - \text{T}_d^2$  et Modèles (*H. Bill\**).

*de Siebenthal Jean-Marc*: Etude Expérimentale des Centres Paramagnétiques dus à la Présence d'Oxygène, de Soufre et d'Azote dans les Monocristaux de Chlorure de Strontium (*H. Bill\**).

*Thalman-Magnenat Nadia*: Application de la Méthode Hartree-Fock-Slater: Structures Electroniques et Visualisation des Orbitales Moléculaires (*R. Lacroix\**).

#### Département de Biochimie

*Kohler Laure*: Régulation de la contraction musculaire: caractérisation de calciprotéines sarcoplasmiques et étude de leur interaction avec le calcium et le magnésium (*E.A. Stein\**).

#### Laboratoire de Chimie Pharmaceutique

*Cottet Christian*: Reactions d'ylides du phosphore et de nucléophiles divers sur des céto-sucres à carbonyle exocyclique (*J. M. J. Tronchet\**).

### Université de Lausanne

#### Institut de Chimie Minérale et Analytique

*Godat Daniel*: Contribution à l'étude du diagramme de phases du système chrome-germanium (*P. Feschotte\**).

*Meseri Yisay*: Contribution à l'étude de la liaison lanthanoidesoufre: les dithiophosphinates des lanthanoides (*G. Brunisholz\**).

*Southwood-Jones Rosalind*: Nuclear Magnetic Resonance and Electron Paramagnetic Resonance Studies of Paramagnetic Lanthanide Polyaminocarboxylate Complexes (*A. E. Merbach\**).

*Vanni Henri*: La résonance magnétique nucléaire haute résolution sous haute pression: un moyen d'investigation en cinétique chimique (*A. E. Merbach\**).

#### Institut de Chimie Organique

*Brich Zdenek*: Etude des différentes voies d'approche pour la synthèse totale de la sphingosine (*M. Schlosser\**).

*Delseth Claude*: Résonance magnétique nucléaire de l'oxygène 17. Détermination et interprétation des paramètres caractéristiques (*J. P. Kintzinger\**).

*Nguyen Mong Lan*: Etude des réarrangements des hétéroarylcarbènes (*C. Wenstrup\**).

*Smyth Timothy*: Hydrolysis of Diazomethane Kinetics and Mechanism (*H. Dahn\**).

*Thétaz Célestin*: Etude par marquage isotopique des mécanismes de réarrangements des carbènes et nitrènes aromatiques (*C. Wenstrup\**).

#### Ecole de Pharmacie

*Buchmann Michel*: Développement d'une série éluotrope nouvelle pour la chromatographie d'adsorption. - Mise en évidence, isolation et identification des principaux produits de décomposition du diméthindène (*U. Kesselring\**).

*Rey-Bellet Claude*: Mise au point d'une technique de détection des interactions micro-macromoléculaires d'intérêt pharmaceutique, basée sur la mesure de la tension de vapeur (*J. C. Etter\**).

#### Institut de Biochimie

*Jalanti Rosemarie*: Immunoglobulins in Human Cervico-Vaginal Secretions (*H. Isliker\**).

*de Rham Olivier*: Proteolysis of Bovine Immunoglobulins (*H. Isliker\**).

### Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

#### Institut de Chimie Physique

*Dessauges Gérald*: Aspects de la substitution de certains hydrocarbures saturés (*T. Gäumann\**).

*Lavanchy André*: Fragmentation des alcanes en spectrométrie de masse (*T. Gäumann\**).

#### Institut de Génie Chimique

*Arsalan Alamir Amir*: Echange de chaleur à contre-courant sur un film d'eau vertical (*A. B. Ponter\**).

*Dujardin Thierry*: Condensation de systèmes binaires immiscibles (*A. B. Ponter\**).

*Fabre Sebastien*: Ecoulement de films liquides verticaux (*A. B. Ponter\**).

*Mangers Robert*: Effet de la viscosité sur la résistance au transfert de matière du film liquide dans les colonnes à garnissage (*A. B. Ponter\**).

*Quang Hien Nguyen*: Absorption accompanied by Heat Effects (*A. B. Ponter\**).

### Université de Neuchâtel

#### Institut de Chimie

*Ecabert Anne*: Stéréochimie et stabilité de complexes mixtes du cuivre (II) avec l'acide N-(2-hydroxy, 3 méthoxybenzyl)-(S)-aspartique et différents ligands uni- et bidentés. Réactivité du système en présence d'oxygène moléculaire (*K. Bernauer\**).

*Kaldas Maryse*: Identification de composés polyphénoliques dans *Gentiana campestris* L., *Gentiana germanica* Willd. et *Gentiana ramosa* Hegetschw. (*A. Jacot-Guillarmod\**).

*Perret André*: Adsorption statique et dynamique de vapeurs et

de gaz des charbons microporeux de moyenne et forte activation (F. Stoeckli\*).

Weber Jean-Bernard: Synthèse et isolement du tétracyclohexyltiane. Contribution à l'étude de ses propriétés (A. Jacot-Guillarmod\*).

## Universität Zürich

### Anorganisch-Chemisches Institut

Matthieu Jean-Pierre: Thermoanalytische und röntgenographische Untersuchungen zum kooperativen Jahn-Teller-Effekt an ausgewählten Cu(II)- und Mn(III)-Verbindungen (H. R. Oswald\*).

### Organisch-Chemisches Institut

Argentini Mario: I. Luftoxidation von substituierten 5,6,7,8-Tetrahydropterinen unter physiologischen Bedingungen. II. Isolierung des Schreckstoffes aus der Haut der Elritze «Phoxinus phoxinus» (L) (M. Viscontini\*).

Bachmann Kurt: Struktur und Dynamik von Dieneisentricarbonyl-Komplexen. Eine <sup>13</sup>C-NMR-Studie (W. von Philipsborn\*).

Köppel Bruno: Modellvorstellung über stereospezifische Reaktion (A. S. Dreiding\*).

Sierra Jorge R.: Beiträge zur Biosynthese und biologischen Bedeutung von Cantharidin (H. Schmid\*).

Wehrli Rudolf W.: I. Über den Mechanismus der Cope-Umlagerung. II. Thermische (E), (Z)-Isomerisierungen in substituierten Propenylbenzolen (H. Schmid\*).

### Physikalisch-Chemisches Institut

Waackerlin Erich: Tiefliegende Tripletzustände von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ein Beitrag zum Verständnis der strahlungslosen Desaktivierung angeregter Molekülzustände (H. Labhart\*).

### Biochemisches Institut

Gehring Heinz: Synkatalytische Konformationsänderungen von Aspartat-Aminotransferasen (P. Christen\*).

Pfister Kurt: Hydrogen-Deuterium Exchange of Aspartate Aminotransferase: Specific Conformational Responses to Ligand Binding and Catalytic Events at the Active Site (P. Christen\*).

Schlegel Hansjörg: Untersuchung der cytosolischen Aspartat-Aminotransferase auf Untereinheiten-Wechselwirkungen (P. Christen\*).

### Institut für Molekularbiologie I

Joho Rolf Hans: Das Genom des Rous Sarkomvirus. Untersuchungen zur Struktur und zur genetischen Karte (Ch. Weissmann\*).

### Pharmakologisches Institut

Graf Hans: Gallaminderivate als «affinity labels» des cholinergischen Rezeptors (P. G. Waser\*).

## Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

### Laboratorium für Anorganische Chemie

Ambühl Jürg: Zyklisierung olefinischer Amine über Platin(II)-Komplexe (L. M. Venanzi\*).

Balimann Giovanni: Multinukleare FT-NMR-Studien an Arsinen, Arsoniumsalzen und Arsinkomplexen (L. M. Venanzi\*).

Bläuenstein Peter: Über die Komplexbildung mit Tetraazaalkanen (G. Anderegg\*).

Bucher René: ESR-Untersuchungen an Jahn-Teller-aktiven Sandwichkomplexen (J. Ammeter\*).

Erni Isidor: Relaxationskinetische Untersuchungen von Methylquecksilberübertragungsreaktionen (G. Geier\*).

Gehrig Peter: Gleichgewichte und Kinetik von Komplexbildungsreaktionen der Seltenen Erden (G. Geier\*).

Hübner Peter: Reduktionen mit aktiviertem Kupfer (I) (W. Schneider\*).

Meyer-Sandrin Violaine: Etude cristallographique de différents complexes de cuivre (II) contenant des ligands rigides donateurs d'azote (H. B. Bürgi\*).

Oswald Niklaus: Messung und Interpretation der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von paramagnetischen Sandwichverbindungen (J. Ammeter\*).

Schurter Michel: Synthese und Reaktivität von Komplexen mit der Cyclometallischen Einheit (2-Phenylpyridin-C,N) Palladium(II) Ion (W. Schneider\*).

### Laboratorium für Organische Chemie

Bernasconi Pierclaudio: Zur Biogenese der Antipodalen Formen von Longifolen (D. Arigoni\*).

Bührer Hans: Untersuchungen über elektronenstossinduzierte Umlagerungen von Kationen in Gasphase (O. Jeger\*).

Dyllick-Brenziger Rainer: Der Einfluss der Substituenten auf die Dynamik des Homotropilidensystems. (J. F. M. Oth\*).

Eichenberger Herbert: Beitrag zur Photochemie der konjugierten Epoxy-enone bzw. Epoxy-inone (O. Jeger\*).

Gygax Peter: Beitrag zur Chemie der  $\alpha$ -Chlornitrone (A. Eschenmoser\*).

Heinzer Franz: 3,3,6,9,9-Pentamethyl-2,10-diazabicyclo [4.4.0]-1-decen-2-oxid-10-oxyl: ein stabiles Radikal (A. Eschenmoser\*).

Hobi Reinhard: Zur Reaktivität und räumlichen Struktur von Enaminen (A. Eschenmoser\*).

Kräutler Bernhard: Eine elektrochemische Redox-Simulation der lichtinduzierten A/D-Secocorrin  $\rightarrow$  Corrin-Cycloisomerisierung (A. Eschenmoser\*).

Oehme Michael: Beitrag zur Entwicklung ionenselektiver Mini- und Mikroelektroden und zu deren Messtechnik (W. Simon\*).

Schmid Gérard: Conversion de la pénicilline en Céphalosporine lactone (D. Arigoni\*).

Schweizer Wolfhard B.: Röntgenkristallographische Untersuchungen über nukleophile Wechselwirkungen an peri-substituierten Naphtalinen (J. D. Dunitz\*).

Stingelin Jürg: Untersuchung der Zwischenprodukte der Aminocyclisierung von tRNS beim phenyl-alanin-spezifischen Enzym aus Hefe (V. Prelog\*).

Stücheli Norbert: 2-Oxa- sowie 2-Aza-isotwistane und -twistane (O. Jeger\*).

Thoma André Pierre: Elektrochemische Chiralitätserkennung und elektrodialytische Transporteigenschaften von elektrisch umgeladenen Komplexbildnern in Flüssigkeitsmembranen (W. Simon\*).

Zass Engelbert: Untersuchungen zum Einbau des Magnesiums in Liganden der Chlorophyll-Reihe (A. Eschenmoser\*).

### Technisch-Chemisches Laboratorium

Aellen Markus A.: Produkteverteilung mischungs-maskierter Bromierungen (P. Rys\*).

Balzli Markus: Einsatz von Aktivkohle zur Reinigung eines Mehrkomponenten-Chemieabwassers (D. W. T. Rippin\*).

Caldelari Fulvio: Reaktionskinetische Untersuchungen zur Nassoxydation des Acetons (W. Richarz\*).

Ehrensperger Peter: Über die Synthese von zwei 14gliedrigen Azaannulenen (H. Zollinger\*).

Engberg Bo: Synthese und stereospezifische Polymerisation von racemischem und optisch aktivem 3,4-Dimethyl-1-penten (P. Pino\*).

*Nabholz Felix P.G.*: Produkteverteilung mischungs-maskierter Nitrierungen (*P. Rys\**).

*Fiala Jan*: Das stochastische Verhalten von Tropfenbewegungen innerhalb einer quasi-zweidimensionalen Sprühkolonne und zusammengeballten Tropfenschwärmen (*S. Hartland\**).

*Frey Jürg Arnold*: Synthese und Untersuchung spezieller photochromer Systeme (*P. Rys\**).

*Gros Henry*: Langsame Gas-Flüssig-Reaktionen in nicht-isothermen Blasensäulen-Kaskaden. Dynamische Simulation und Experiment (*J. R. Bourne\**).

*Hée Hansueli*: Synthese und Eigenschaften eines photochromen Spironaphth-[2,1-b] [1,4] oxazinreaktivfarbstoffes (*P. Rys\**).

*Hyka Josef*: Methode zur Ermittlung von Daten für die Dimensionierung von Mehrstoffrektifikationsanlagen aus Messungen an einer Laboratoriumsdestillationskolonne (*D. W. T. Rippin\**).

*Irniger Ernst Conrad*: Ermittlung des optimalen Aufwandes bei Entwurf und Dimensionierung (*D. W. T. Rippin\**).

*Liapis Athanasios I.*: The Modelling of Multi-Component Isothermal Adsorption (*D. W. T. Rippin\**).

*Mona Roberto*: Untersuchung der Dynamik von Eliminationsvorgängen in einem Belebtschlammreaktor (*J. R. Bourne\**).

*Montandon Claude*: Über die Wechselwirkung elektrischer Doppelschichten in dünnen Flüssigkeitsfilmen (*S. Hartland\**).

*Rizzo Vincenzo*: UV absorption and circular dichroism of oligopeptides of tryptophan, phenylalanine and glycine (*P. L. Luisi\**).

*Spruytenburg Robert*: Die Regelung und Überwachung eines Fermenters mit einem Prozessrechner (*J. R. Bourne\**).

*Stravs Andrej A.*: Die Identifikation der Dynamik biologischer Systeme im Rahmen der quadratischen Differentialgleichungssysteme (*J. R. Bourne\**).

*Widjaja Handoko*: Über das Koaleszenzverhalten von Tropfen in konzentrierten Dispersionsschichten (*S. Hartland\**).

*Ziegler Heinrich Erich*: Stoffübergang und aerobe Fermentation in einem Rohrschlaufenreaktor (*J. R. Bourne\**).

*Zwicky Jean-Jacques*: Über Vergiftung, Stofftransport und Probleme der Parameterbestimmung bei der Flüssigphasenhydrierung von O-Kresol an einem Palladium-Katalysator (*J. R. Bourne\**).

#### Laboratorium für Physikalische Chemie

*Frei Heinz*: I. Matrix-Infrarotspektren von Glycol. II. Isometrische Gruppe und Chiralität nichtstarrer Molekeln (*H. Günthard\**).

*Holzwarth Alfred*: Elektronenstruktur und Lumineszenzverhalten von Azuelo (5,6,7-c,d)-Phenalen (*U. Wild\**).

*Schär Rudolf*: Matrix-, Infrarot- und Ramanspektren von Glycolsäure (*H. Günthard\**).

#### Institut für Lebensmittelwissenschaft

*Klieber Bruno*: Einfluss von Komposten auf Avena sativa L. (Hafer) (*R. Bach\**).

*Pfister Martin*: Abbau von Pektinstoffen (*H. Neukom\**).

#### Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion

*Hronsky Peter*: Das Korrosionsverhalten metallischer Werkstoffe in chorwasserstoffhaltigen organischen Medien (*H. Böhni\**).

#### Institut für Molekularbiologie und Biophysik

*Born Walter*: Untersuchungen über das membrangebundene und cytoplasmatische Proteinsynthesystem bei Bacillus stearothermophilus (*H. Zuber\**).

*Bundi Arno*: Konformationsstudien an kleinen Modellpeptiden und am menschlichen Parathyroidhormon-Fragment 1-34 mittels hochauflösender Kernresonanz (*K. Wüthrich\**).

*Lenkart Othmar*: Synthese der neuen Aminosäure L-o-Carboranylalanin (L-Car): Ein Phenylalanin-Analogon mit ikosaedrischer Bor-Seitenkette (*R. Schwyzer\**).

*Märki Walter*: Synthese und Eigenschaften von Gamma-Carboxyglutaminsäure (*R. Schwyzer\**).

*Wagner Gerhard*: Konformation und Dynamik von Protease-Inhibitoren <sup>1</sup>H NMR-Studien (*K. Wüthrich\**).

#### Photographisches Institut

*Buerge Gian*: Natur der Entwickelbarkeit des Schleiers und des latenten Bildes nach elektrochemischen Untersuchungen (*W. F. Berg\**).

#### Pharmazeutisches Institut

*Hardegger Beat D.*: Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung von Paracetamol in pharmazeutischen Spezialitäten (*X. Perlia\**).

*Kreyenbühl Burkhard*: Beitrag zur chromatographischen und instrumentalanalytischen Charakterisierung von Phenothiazinderivaten sowie Beitrag zu deren photochemischen oxidativen Zersetzung (*X. Perlia\**).

*Landolt Hans-Peter*: Untersuchungen über die Beeinflussung der Flüssigkristallphasen von Cholesterinestern durch verschiedene Pharmaka (*X. Perlia\**).

*Meier Wilfried*: Einsatz der «Diffusen Reflexions-Spektroskopie» (DRS) bei der Entwicklung fester Arzneiformen (*P. P. Speiser\**).

#### Institut für Metallforschung

*Kaech Gérald*: Etude par microscopie électronique des effets produits par l'impact d'un faisceau laser (TEA-CO<sub>2</sub>) sur des cibles de tungstène monocristalline et de l'alliage AlCu 2.12% at. (*W. Epprecht\**).

*Martens Hans Jörg*: Eine Verallgemeinerung des Begriffs der scheinbaren Aktivierungsenergie für Kriechen in halbempirischen Ansätzen und deren Anwendung auf das Kriechverhalten der grobweiphasigen Sinterlegierung Cu-W mit 50%<sub>0</sub> W. (*W. Epprecht\**).

#### Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz

*Dalang Felix*: Zur Adsorption von Kationen an die Metalloxid-Wasser-Grenzfläche. – Die Adsorption von robusten Kobaltkomplexen (*W. Stumm\**).

*Kaspar Heinrich F.*: Untersuchungen zur Kopplung von Wasserstoff- und Methanbildung im Faulschlamm (*K. Wuhrmann\**).

# Praxis, Technik

## I. Die Umweltschutzgesetzgebung: Eine Herausforderung für die Chemische Industrie\*



Hans Bretscher  
Ciba-Geigy AG, Basel



Gottfried Eigenmann



Eric Plattner\*\*

### 1. Die Entwicklung der Umweltschutzgesetzgebung

Es dürfte von Interesse sein, kurz zurückzublicken und die historische Entwicklung der Umwelt-Gesetze zu beleuchten. Gesetze, die sich mit den Auswirkungen menschlicher Tätigkeiten auf die Umwelt befassen, sind für den Laien ein Produkt der letzten Jahre, allenfalls der letzten Jahrzehnte. Dies ist aber eine irri- ge Meinung, denn Ansätze dazu lassen sich bis weit in die vorindustrielle Zeit zurückverfolgen:

Abb. 1: Historische Entwicklung der Umweltgesetze

- 1240 Edikt Friedrichs II. über die Reinhaltung der Luft, der Gewässer und des Bodens.
- 1273 Gesetz gegen die Verwendung von Steinkohle in London.
- 1306 Hinrichtung eines Schmiedes in London wegen der Verwendung von Steinkohle.
- 1340 Verbot der Verwendung von Steinkohle zum Schmieden in Zwickau.
- 1464 Schliessung einer Kupfer- und Bleihütte in Köln wegen Luftverunreinigung.
- 1550 Einbau von Rauch- und Flugstaubbkammern in den Metallhütten Joachimsthal.
- 1627 Corpus Juris Civilis Justiniani: Aerum corrumpere non licet – Es ist verboten, die Luft zu verunreinigen.
- 1863 England: Alkali, etc., Works Regulation Act and Orders.

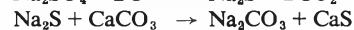
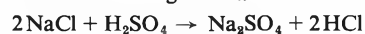
\* Vortrag gehalten an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 4. Februar 1978 in Muttenz. Die übrigen Referate sind in CHIMIA/Chemie-Report 32 (1978) 121, Ausgabe 4/78 erschienen.

\*\* Direktor Dr. H. Bretscher, Leiter der Zentralen Funktion Technik-Konzern, Dr. G. Eigenmann, Zentralstelle für Umweltschutz, Prof. Dr. E. Plattner, Chemieingenieur-Technik sowie ETH-Lausanne, alle Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel.

Allerdings waren die damaligen Kenntnisse über die ökologischen Auswirkungen gewerblicher Tätigkeiten viel rudimentärer, viel unvollständiger als heute. Dies dürfte gegenüber heute der wesentlichste Unterschied gewesen sein, ein Unterschied, der aber auch für praktisch alle anderen Gebiete der Wissenschaften zutrifft. Wegen dieses Mangels an umfassenden Erkenntnissen waren auch die technischen Umweltschutzmassnahmen einfacher.

Als eines der ersten modernen Umweltschutzgesetze kann der in England am 28. Juli 1863 erlassene sogenannte «Alkali Act» angesehen werden. Dieses Gesetz war eine unmittelbare Folge der Emissionen der Sodafabrikation nach dem Leblanc-Prozess. Dieser Prozess kann als Grundlage unserer heutigen anorganischen chemischen Technologie angesehen werden:

Soda-Herstellung Le Blanc-Verfahren (ca. 1788 bis 1923)



In Wirklichkeit war dies eine äusserst problematische Angelegenheit! Das im ersten Schritt entstehende Chlorwasserstoffgas wurde in den Anfängen als Nebenprodukt in die Atmosphäre abgeleitet, da es nicht verwendet werden konnte, was zu ausgedehnten Umwelt-Schäden führte. Allerdings war auch zu jener Zeit die Idee des «Recycling» nicht fremd: 1836 konnte der Chlorwasserstoff zwar absorbiert werden, aber erst Jahre später gelang es technisch, aus dem Chlorwasserstoff nach dem Deacon-Prozess Chlor zu gewinnen; dieses Verfahren wurde dann 1870 vom Weldon-Verfahren abgelöst.

Deacon-Verfahren:

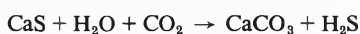


Katalysator:  $\text{CuCl}_2$

Weldon-Verfahren:



Aus der Festkörperreaktion des zweiten Schritts entstanden für jede Tonne Soda zwei Tonnen eines festen Abfalls, der viel Calciumsulfid enthielt. Auf eine Halde geschüttet, führte dies ebenfalls zu einer Umweltbelastung, weil durch mehrere Reaktionen mit Luftkohlendioxid Schwefelwasserstoff entstand.



Erst Jahre später wurde auch dieses Problem gelöst und die Rückstände zur Produktion von Schwefel und von Natriumthiosulfat wiederverwendet.

Im Jahre 1880 waren über 100 Werke mit der Produktion von Soda nach dem Leblanc-Prozess beschäftigt, der Salzsäureerzeugung gegen 650000 Tonnen pro Jahr. Über die damals herrschende Umweltverschmutzung kann man sich heute nur noch schwer eine Vorstellung machen, es war sicher nicht, was wir heute als «die gute alte» Zeit betrachten.

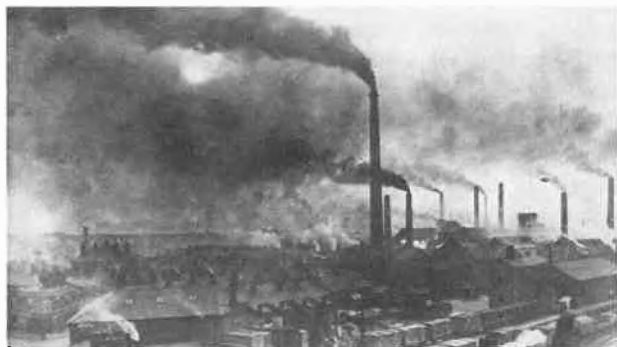


Abb. 2: Qualmende Kamine um die Jahrhundertwende.

Zur Überwachung und Verbesserung der Umweltsituation wurde 1863 in England der «Alkali, etc., Works Regulation Act, 1906 and Orders» kurz der «Alkali Act» erlassen. Dieses – nach verschiedenen Revisionen – auch heute noch gültige Gesetz umfasst jetzt 62 verschiedene registrierte und kontrollpflichtige Industrie-Prozesse. Es ist demnach ein *prozess-spezifisches Gesetz*, das die Umwelt-Emissionen für jeden Industriezweig individuell regelt. Besonders was die Auswirkungen der Emissionen in die Luft betrifft, kann man dieses Gesetz auch heute noch als eines der effizientesten ansehen. Von jedem Industriezweig wurde verlangt, dass er jederzeit die im Rahmen der technischen Möglichkeiten liegenden Mittel zur Senkung der Emissionen anwende. Das Alkali-Inspektorat, dem grosse Kompetenzen übertragen wurden, war für die Einhaltung dieser Massnahmen verantwortlich, und viele Probleme wurden auf englische Art durch einen Dialog zwischen Alkaliinspektorat und Industrie gelöst.

Aber auch im *schweizerischen Raum* wurden der Industrie vom Gesetzgeber schon zu jener Zeit Auflagen gemacht. In Basel bedurfte die Fabrikation chemischer Produkte, nach einer Verordnung von 1853, der Konzession des Kleinen Rates. Diese wurde nur erteilt, wenn nach gründlicher Prüfung der Baupläne und des Fabrikationsprogrammes das Baukollegium und der Sanitätsausschuss keine Einwände erhoben. So wurde dem Seidenfärber *Alexander Clavel* die Fuchsin-Fabrikation am 7. November 1863 verboten. Eine «förmliche chemische Fabrik» – also ein konzessionspflichtiges Unternehmen – sei entstanden, stellten die Experten fest. Der Betrieb entspreche weder in sanitärischer noch in feuerpolizeilicher Hinsicht den Anforderungen. Clavel erwarb deshalb anfangs 1864 ein Grundstück ausserhalb der Stadt und erhielt am 8. Juni 1864 vom Kleinen Rat die Bewilligung zum Bau und Betrieb einer Anilinfarbenfabrik. Mit der Konzession wurden ihm sanitärische und bauliche Vorschriften auferlegt, um Arbeiter und Nachbarn vor gesundheitsschädigenden Einwirkungen zu schützen.

Auch das schweizerische Arbeitsgesetz vom 13. 3. 1964, das aus dem Fabrikgesetz von 1877 hervorgegangen ist, hält fest, dass die Umgebung eines Betriebes durch schädliche und lästige Einwirkungen nicht belästigt werden darf. Erst wenn eine geplante Anlage den Vorschriften des Bundes entspricht, sollen die kantonalen Behörden diese bewilligen, nötigenfalls mit besondern Auflagen über Schutzmassnahmen.

Ansätze zum Gewässerschutz ergaben sich auch aus dem Bundesgesetz über die Fischerei, das ebenfalls in den 1870er Jahren erlassen wurde.

Dies waren einige punktuelle Ansätze zur Meisterung der Umweltproblematik. Bewegung in die Gesetzgebung kam aber eigentlich erst nach dem 2. Weltkrieg, als Folge des beispiellosen wirtschaftlichen Aufschwungs, der neben viel Positivem auch die uns allen bekannten negativen Konsequenzen mit sich brachte. Ein Verfassungsartikel über den Gewässerschutz (Art. 24<sup>quater</sup>) wurde im Jahre 1953 vom Schweizervolk mit grossem Mehr angenommen. Ein entsprechendes Gesetz wurde 1955 erlassen und 1972 ersetzt. Eine der wichtigsten dazu gehörigen Verordnungen, diejenige über die Qualität abzuleitender Abwässer, wurde am 1. Januar 1976 in Kraft gesetzt. Die darin festgehaltenen Grenzwerte zählen auch im internationalen Vergleich zu den strengsten.

## 2. Die heutige Gesetzgebung

Die Erkenntnisse über die Umweltproblematik, die sich u. a. in modernen, umweltbezogenen Gesetzen ausdrückt, stellen für die Chemische Industrie eine besondere Herausforderung dar. Sowohl Produktionsanlagen und Verfahren, wie auch die Produkte selbst werden durch diese Reglementierung in zunehmendem Masse betroffen.

### 2.1. Gesetze mit Auswirkungen auf Produktion und Entsorgung

Besonders *Planungsgesetze*, die nicht nur eine bestehende Tätigkeit reglementieren, sondern sich planerisch mit zukünftigen Tätigkeiten befassen, fordern der Industrie einen speziellen Einsatz ab. Solche Planungsgesetze sind dadurch gekennzeichnet, dass sie sich nicht nur auf polizeiliche Massnahmen beschränken, sondern folgende Elemente enthalten:

- Eine politische Zielsetzung, die aussagt, welcher Zustand erstrebenswert ist und erreicht werden soll.
- Eine Strategie, die einen Zeitraum, und damit gekoppelt den Einsatz von technischen und finanziellen Mitteln zur Erreichung des Ziels, festlegt.

Dabei ist es sinnvoll, dass solche Erlasse auch die Besonderheiten abgegrenzter Ökosysteme berücksichtigen. Deren Grenzen stimmen oft nicht mit den politischen Grenzen überein. Frankreich beispielsweise ist für den Gewässerschutz in mehrere Einzugsgebiete von Fluss-Systemen, sogenannte «Bassins» aufgeteilt, die den bestehenden politischen Systemen, nämlich den Departements überlagert sind. Ähnlich sind auch England und Belgien in mehrere Fluss-Einzugsgebiete eingeteilt.

Im *schweizerischen Gewässerschutzgesetz* von 1972 ist dieser planerische Aspekt gegeben durch die mittelfristige Zielsetzung, die verlangt, dass bis 1982 die Sanierung der noch ungeklärten Abwassereinleitungen in Flussläufe und Seen abgeschlossen sein muss. Die dazugehörige Abwasserverordnung von 1976 wiederum enthält langfristige Zielsetzungen, nämlich Qualitätsziele für Flussläufe und Seen; sowohl das Gesetz wie auch die Verordnung schweigen jedoch über die technischen und finanziellen Mittel, mit denen diese Ziele erreicht werden sollen.

Die *amerikanische Gewässerschutzgesetzgebung*, hauptsächlich die «*Federal Water Pollution Control Acts 1972 and 1977*», legen dagegen neben den Qualitätszielen für die Gewässer auch fest, mit welchen technologischen Mitteln die Ziele zu erreichen sind. Einerseits enthält dieses Gesetz Polizeimassnahmen, nämlich die Möglichkeit, einem Emittenten – einem industriellen Unternehmen oder einem Gemeinwesen – Auflagen zu machen über die maximalen Mengen von Schadstoffen, die in Vorfluter abgeleitet werden dürfen. Sowohl Summenparameter wie auch Einzelstoffe können in diesen Einleitbewilligungen (National Pollutant Discharge Elimination Permits) festgelegt und zeitlich auch noch gesenkt werden. Zusätzlich zu diesen Emissionsnormen schreibt dieses Gesetz andererseits aber auch Planungsmassnahmen vor: welcher Stand der Entsorgungstechnologie wann angewendet werden muss. So war bis zum 1. Juli 1977 von allen Einleitern die «beste praktikable Entsorgungstechnologie» anzuwenden. Dieser technische Stand ist bis zum Jahre 1984 zu verfeinern; zu diesem Zeitpunkt ist «die beste auf

dem Markt erhältliche Technologie, die wirtschaftlich tragbar ist», anzuwenden.

Allerdings ergab sich um die Interpretation der Begriffe “best practicable control technology” und “best available technology economically achievable”, wie um vieles andere in den Vereinigten Staaten, eine Auseinandersetzung, die gerichtlich entschieden werden musste. Insbesondere der Nachsatz “economically achievable” bedurfte einer genaueren Umschreibung. Zudem zeigte es sich, dass die Frist vom 1. Juli 1977 von vielen Einleitern nicht eingehalten werden konnte. Schätzungsweise 85% der industriellen Einleiter aber nur etwa 35% der Städte kamen den Auflagen fristgerecht nach.

Das *bundesdeutsche Abwasserabgabengesetz* kann in diesem Sinne nicht als Planungsgesetz angesehen werden, doch führt die darin vorgesehene Möglichkeit einer zunehmenden Erhöhung der Abgaben für Einleitungen in Gewässer – auch für Restemissionen nach einer Klärung der Abwässer – zu zunehmend höheren Anforderungen an die Effizienz von Entsorgungsanlagen, oder allgemeiner an die Umweltgerechtigkeit von Produktionsverfahren.

### 2.2. Reglementierung chemischer Produkte

Die bisherigen Ausführungen konzentrierten sich auf Fragen der Entsorgung, d. h. auf ökologische Probleme, die durch die bei der Herstellung chemischer Produkte entstehenden Abfallstoffe verursacht werden können. Ebenso wichtig ist aber auch die Frage der *Umweltverträglichkeit der Verkaufsprodukte* selbst. Diese können auch bei normalem Gebrauch mit der Umwelt in Wechselwirkung treten und einzelne Komponenten des Ökosystems schädigen. Solche chemische Produkte sind also auf ihre Umweltkonformität hin zu prüfen.

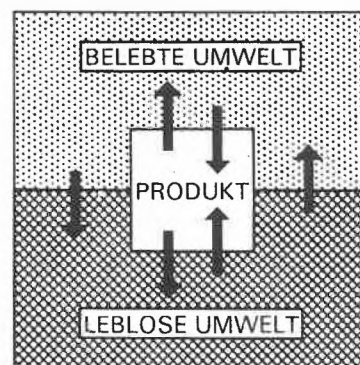


Abb. 3

Nun muss aber auch hier festgehalten werden, dass gesetzliche Grundlagen, die eine Registrierung gewisser Chemikalien, z. B. Pflanzenschutzmittel, bei den nationalen Behörden verlangten, schon längst in Kraft sind. Im allgemeinen müssen solche Produkte registriert werden, um eine Verkaufsbewilligung zu erlangen. Verkauf und Verbrauch dieser Produkte sind bewilligungspflichtig. Die Unterlagen, die den Behörden zur Verfügung gestellt werden müssen, sollen den Nachweis erbringen, dass weder der Verbraucher noch Teile des Ökosystems durch die vorschriftgemässe Anwendung dieser Produkte Schaden erleiden. Durch Prüfungen

ist sicherzustellen, dass sich die Auswirkungen in einem tragbaren Rahmen halten. Die Prüfungen umfassen:

- Toxikologie gegenüber dem Menschen, Human-toxikologie
- Toxikologie gegenüber Komponenten des Ökosystems, Ökotoxikologie
- Anreicherung, Umwandlung und Abbau im Ökosystem
- andere spezifische Untersuchungen, die der besonderen Fragestellung angepasst sind.

Während sich die Registrierpflicht bislang auf Pharmazeutika, Kosmetika, Nahrungsmittelzusätze und Pflanzenschutzmittel beschränkte, besteht heute die Tendenz, diese auf alle chemischen Produkte auszudehnen. Auch Farbstoffe, Pigmente, Industriechemikalien, Kunststoffe usw., welche von industriellen Abnehmern weiterverarbeitet werden, müssen geprüft werden. Dabei sind auch chemische Zwischenprodukte nicht ausgenommen.

Besonders streng ist in dieser Beziehung die *neue amerikanische Gesetzgebung*. Ein entsprechendes Gesetz, «Toxic Substances Control Act, TSCA» trat am 1. Januar 1977 in Kraft. Dieses Gesetz wird weltweite Auswirkungen haben, da es nicht nur die in den Vereinigten Staaten produzierten Chemikalien umfasst, sondern auch importierte Produkte den amerikanischen gleichgestellt. Gegenwärtig wird ein Inventar der heute auf dem amerikanischen Markt befindlichen Produkte erstellt, mit Angaben über Menge, Produzent, Produktionsort etc. Neue Produkte sind danach 90 Tage vor der Produktionsaufnahme bei der «Environmental Protection Agency» zu registrieren. Auf Grund der unterbreiteten Unterlagen hat diese Behörde das Recht, eine Produktionsaufnahme zu erlauben, zusätzliche Daten zu verlangen, oder die Produktion in den USA zu verbieten.

Nicht so weitgehende Gesetze wurden in den letzten Jahren in andern Ländern erlassen:

- *Frankreich* verlangt im Gesetz vom Juli 1977 «*Loi sur les produits chimiques*» keine Vorregistrierung, sondern eine Benachrichtigung der Behörden, wenn ein neues Produkt für den Verkauf produziert wird und behält sich einschränkende Massnahmen dann vor.
- *Die Europäische Gemeinschaft* in Brüssel, bzw. die EG-Kommission, ist gegenwärtig bestrebt, im Rahmen der Harmonisierung der Europäischen Gesetzgebung der EG-Länder auch die Gesetzgebung über chemische Produkte zu vereinheitlichen.
- Weitere ähnliche Gesetze sind schon in Kraft in *Schweden*, *Norwegen* und auch *Japan*. Die japanische Gesetzgebung wurde besonders beeinflusst durch die Umweltsituation in diesem hochindustrialisierten und sehr dicht bevölkerten Lande. Sie geht auf das Jahr 1974 zurück.

- Das neue *schweizerische Umweltschutz-Gesetz* (Entwurf von Februar 1978) gibt den Behörden die Möglichkeit dort einzugreifen, wo durch Stoffe und Erzeugnisse Schäden in der Umwelt entstehen könnten. Von einer generellen Registrierpflicht für alle Chemikalien wird abgesehen, grosses Gewicht wird aber auf die Selbstkontrolle der Betriebe gelegt.

### 3. Haltung der Industrie: Aktion oder Reaktion?

Die Industrie ist im allgemeinen diesen gesetzlichen Auflagen nachgekommen, d.h. die vom Gesetzgeber festgelegten Normen wurden eingehalten. Es scheint aber, dass die Industrie diesen Auflagen nicht oft vorausgeeilt ist. Sie hat also auf die äusseren Gegebenheiten hin *reagiert*, scheinbar aber aus eigener Initiative selten *agiert*. Deutet dies auf einen schlechten Willen hin? Ist es die Folge eines einseitigen Gewinnstrebens? Wohl kaum, die Gründe liegen tiefer!

#### 3.1. Industrie im Spannungsfeld mehrerer Faktoren

Obschon es eigentlich naheliegender wäre, machen sich Öffentlichkeit und besonders auch Industrie-kritische Kreise wenig Gedanken über die Tatsache, dass sich eine industrielle Tätigkeit – im Rahmen der sozialen Marktwirtschaft – immer im Spannungsfeld mehrerer einander gegenläufiger Faktoren abspielt:

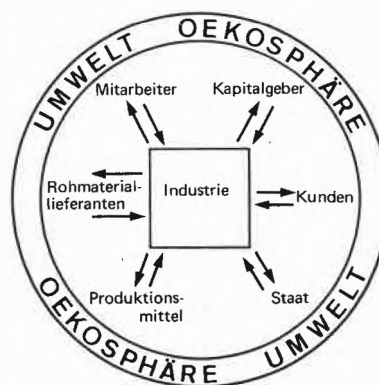


Abb. 4: Industrie im Spannungsfeld mehrerer Faktoren.

- Die *Arbeitnehmer* erwarten eine vernünftige Entlohnung und dies nicht nur heute, sondern auch in Zukunft. Zukunft heisst hier aber: Arbeitsplätze langfristig sichern, konkurrenzfähig bleiben, dies wiederum heisst investieren in neue Produktionsanlagen und diese unterhalten.
- Die *Rohstofflieferanten* möchten für die zur Verfügung gestellten Rohstoffe – diese schliessen auch die Energie mit ein – möglichst attraktive Preise erzielen.
- Die *Kunden* als Abnehmer der industriellen Produkte wiederum erwarten möglichst tiefe Preise. Die freie Marktwirtschaft sorgt dafür, dass ein Unternehmen – abgesehen von den seltenen Fällen einer Monopol-

situation – diesem Wunsch der Kunden weitgehend nachkommt.

- Die *Kapitalgeber*: Die in der westlichen Welt hochentwickelte Technik führt zu sehr kapitalintensiven Produktionen, d.h. Kapital muss zur Anschaffung der Einrichtungen zur Verfügung gestellt werden. Mit gutem Recht erwarten aber die Kapitalgeber auch einen Ertrag für die der Industrie zur Verfügung gestellten finanziellen Mittel, genau so wie jeder Bürger von seiner Sparbank einen Sparzins für hinterlegtes Kapital erwartet.
- Der *Staat* wiederum muss für die ihm von der Öffentlichkeit auferlegten sozialen Aufgaben, für Gesundheit, Schulen, Infrastruktur, Verkehr und vieles andere Geldmittel zur Verfügung haben; ein wirtschaftliches Unternehmen trägt auch hier wieder mit Steuerabgaben bei.

Dies alles sind wirtschaftliche Faktoren. Nun ist ein Unternehmen aber eingebettet in die *physikalische und biologische Umwelt*, die Ökosphäre. Forderungen des Umweltschutzes, die dadurch entstehen, sind zwar wichtige Forderungen, realistisch gesehen sind sie aber nur Teilforderungen, die an ein Unternehmen gestellt werden.

Die Verantwortung des Unternehmers gegenüber der Umwelt kann daher nur eine Teilverantwortung, nie aber die einzige, alleinige Verantwortung sein. Es ist eben gerade die Kunst der Führung eines Unternehmens, dieses langfristig so zu leiten, dass sämtliche Forderungen nicht nur kurzfristig, sondern auch langfristig erfüllt werden können.

Daraus leitet sich ab, dass auch in Sachen Umweltschutzmassnahmen einem Unternehmen Grenzen gesetzt sind, die es nicht willkürlich überschreiten kann, besonders weil es auch einen ständigen Konkurrenzkampf, dem Wettbewerb mit andern ähnlich gelagerten Unternehmen, ausgesetzt ist. *Wo aber eine Belastung der Umwelt unverhältnismässig grosse und irreparable Schäden zufügen könnte, muss dem Schutz der Umwelt und der Erhaltung der Gesundheit höchste Priorität eingeräumt werden.*

### 3.2. Probleme erkennen und lösen

Zwei weitere Tatsachen beeinflussen das Ausmass der umweltrelevanten Tätigkeiten eines industriellen Unternehmens, Tatsachen, die oft nicht zur Kenntnis genommen werden, obschon sie an und für sich trivial sind:

Ein Problem lösen setzt voraus, das Problem zu erkennen. Wir können Entscheidungen jederzeit nur im Rahmen des zur Zeit bekannten Wissens treffen.

*Erkennen*: Die moderne Spuren-Analytik hat – als Folge des technischen Fortschrittes – in den letzten 10 bis 20 Jahren ganz enorme Fortschritte gemacht. Heute können wir minimalste Spurenverunreinigungen in der Umwelt noch messen, Mengen, die vor Jahren noch das Resultat «Null» ergeben hätten. Dadurch entschwindet aber diese «Null-Konzentration» immer weiter weg.

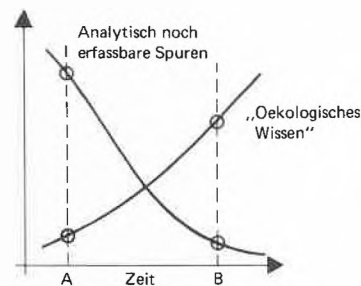


Abb. 5: Ein Problem lösen setzt voraus, das Problem zu erkennen.

*Wissen*: Zu der erhöhten Erfassbarkeit von Umweltkontaminationen kommt das in den letzten Jahren ebenfalls stark angewachsene *ökologische Wissen*. Zusammenhänge und Wechselwirkungen in der Umwelt sind heute in vermehrtem Masse bekannt geworden; auch über die Beeinflussung der Umwelt durch Schadstoffe wissen wir mehr.

Wissen und Erkennen aber sind zwei wichtige Faktoren.

Wenn wir rückblickend eine Umweltverschmutzung beurteilen wollen, so müssen wir uns daher auch überlegen, welche Tatsachen und welche wissenschaftlichen Grundlagen zu jener Zeit als Entscheidungsgrundlage vorhanden waren. Erst dann können wir uns ein Urteil über heute vielleicht als fahrlässig und umweltfeindlich zu bezeichnende Entscheide anmassen.

### 3.3. Eigenverantwortung oder Gesetze

Es ist eine Frage der Eigenverantwortlichkeit eines Unternehmens, im Rahmen des zur Zeit bekannten Wissens seine Produktion so zu gestalten, dass sich diese nicht unverträglich auf die Umwelt auswirkt. Es ist die Aufgabe des Staates, mit Gesetzesnormen dort einzugreifen, wo der einzelne Unternehmer seine Verantwortung nicht wahrnimmt. Dabei sollte aber der Staat bei der Gesetzgebung auch Rücksicht auf die Leistungsfähigkeit wirtschaftlich schwächerer Unternehmensgruppen nehmen, was ihm jedoch oft übergenommen wird. Doch ist es eine Tatsache, dass gerade auch extrem und ohne Anpassungsfristen durchgesetzte Umweltschutzgesetze zu Betriebsschliessungen kleinerer, schwächerer Unternehmen führen können. Diese Auswirkung ist aber gesamtwirtschaftlich gesehen unerwünscht.

Obschon vieles darauf deutet, dass die Chemie im allgemeinen reagierte und nicht von sich aus die Initiative ergrieff, gibt es doch Beispiele, welche das eigenverant-

wortliche Handeln der Industrie aufzeigen. So sind die Massnahmen, die von der Ciba-Geigy und andern schweizerischen Firmen zur Senkung der Quecksilber-Emissionen eingeleitet wurden, die Folge der wachsenden Erkenntnisse der schädlichen Auswirkungen des Quecksilbers im Ökosystem. Diese Massnahmen wurden geplant und eingeleitet lange bevor ein gesetzlicher Zwang dazu bestand. Infolgedessen gehören auch die Emissionen der Chloralkali-Elektrolysen in der Schweiz zu den niedrigsten in Europa.

Auch die Massnahmen zur Einsparung von Energie in allen Ciba-Geigy Werken sind nicht das Resultat gesetzlicher Bestimmungen, sondern ergaben sich aus der Erkenntnis der Energieproblematik.

Ebenfalls bezüglich Lufthygiene und Beseitigung der festen Abfälle braucht die Schweiz keinen internationalen Vergleich zu scheuen, obschon umfassende Gesetze und Richtlinien für diese Bereiche noch fehlen.

#### 4. Moderne Massnahmen der Chemischen Industrie

Zur Bewältigung dieser herausfordernden Problematik genügen *kurative Massnahmen* wie beispielsweise der Bau von Kläranlagen nicht mehr. Langfristig gesehen sind vielmehr *Präventivmassnahmen* erforderlich. Es muss dafür gesorgt werden, dass Produktionsabfälle gar nicht erst entstehen, oder dass deren Quantität möglichst klein gehalten wird. Dies geschieht in der Chemischen Industrie durch *Verfahrensentwicklungs- und Prozessentwicklungsarbeiten*.

##### 4.1. Integrierte Verfahrensentwicklung

Chemische Prozesse wurden traditionellerweise nach technischen und wirtschaftlichen Kriterien überarbeitet. Heute nun erhalten neben ökonomischen Gesichtspunkten auch ökologische Aspekte ein ganz wesentliches Gewicht. Entsorgungstechnologien müssen gleichzeitig mit optimalen Herstellungsverfahren erarbeitet werden. Diese *integrierte Verfahrensentwicklung* soll sicherstellen, dass der ganze Prozess, angefangen von den Rohstoffen bis zu den Abfällen und deren Eliminierung, als ein Ganzes angesehen wird.

Selbstverständlich muss auch das betriebliche Rechnungswesen der veränderten Umweltsituation ange-

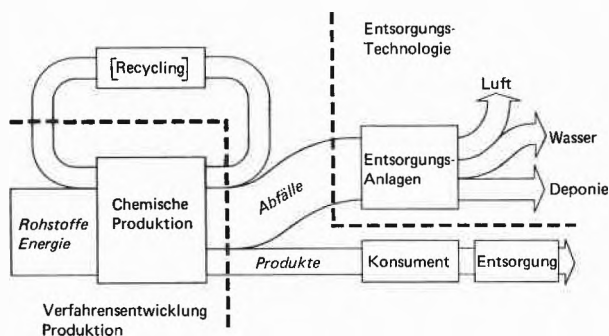


Abb. 6: Chemische Industrie, traditionelle Verfahrensbearbeitung.

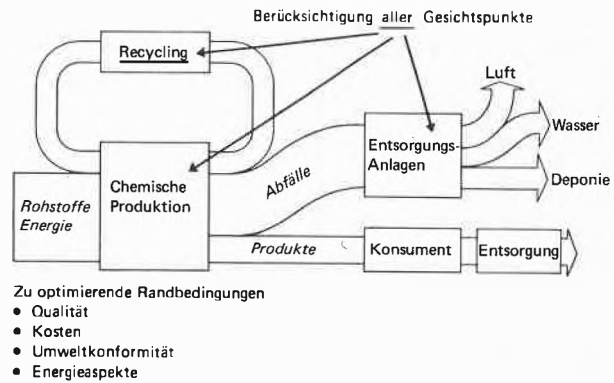


Abb. 7

passt werden. Konkret heisst dies, dass neben den traditionellen Kostenfaktoren neu auch prozess-spezifische Entsorgungskosten in die Produktionskosten-Kalkulation eingehen müssen.

Oft wird argumentiert, dass die Umwelt trotz einer zunehmenden Zahl von Entsorgungsanlagen langfristig – wegen der Zunahme der Produktion – immer mehr verschmutzt werde. Durch die *präventiven integrierten Massnahmen* kann dem aber entgegengewirkt und das Argument entkräftet werden. Ein Beispiel einer solchen Bearbeitung ist im nachfolgenden Artikel über das Projekt einer Farbstoffzwischenprodukte-Fabrik der Schelde Chemie AG bei Brunsbüttel an der Nieder-Elbe beschrieben. Diese Anlagen werden als gemeinsames Unternehmen von Bayer AG und Ciba-Geigy AG zur Herstellung von u. a. etwa 12000 Jahrestonnen von Naphthalinsulfonsäurederivaten, sogenannten «Buchstabensäuren» projektiert und erstellt\*.

Die Verfahrensentwicklung stellt eine beträchtliche Vorausinvestition in technisches Know-how dar, ein Aufwand, der für eine kleinere Firma zu einer relativ grossen Belastung werden kann. Der Gesetzgeber muss sich dessen bewusst sein und die Leistungsfähigkeit der Industrie, insbesondere der schwächeren Unternehmen nicht überfordern.

##### 4.2. Produkteprüfung, Ökotoxikologie

Auch hier stellt sich die Frage: Hat die Chemische Industrie aus eigener Verantwortung die Initiative zur Gewährung der Sicherheit chemischer Produkte ergriffen? Hat sie diese Massnahmen erst als Reaktion auf die oben beschriebenen Gesetze durchgeführt? Zu diesen Fragen stellen wir fest:

Ein verantwortungsbewusstes Unternehmen kann keine Produkte auf den Markt bringen, von denen es weiss, dass sie bei vorschriftsgemässer Anwendung ernsthafte schädigende Auswirkungen auf den Anwender, den Konsumenten oder Teile des Oekosystems haben werden.

\* «Integrierte Verfahrensentwicklung am Beispiel der Naphthalinsulfonsäuren» dieses Heft S. 180.

Das Spektrum der Prüfungen zur Beurteilung der Umweltkonformität eines Produktes wurde kurz in Abschnitt 2.2 gestreift. Während bisher vor allem akute Auswirkungen überprüft wurden, geht der Trend heute in der Richtung, Langzeiteffekte zu erfassen. Besonders die Fragestellungen über Krebserzeugung und genetische Veränderungen durch Spurenverunreinigungen in der Umwelt sind heute von grösster Wichtigkeit. Ihre Beantwortung verlangt einen ganz beträchtlichen Prüfaufwand.

Diesen Gesichtspunkten wurde in den letzten Jahren zusehends mehr Gewicht zugemessen. Als vorsorgliche organisatorische Massnahme ist deshalb der Entschluss der Ciba-Geigy zu werten, die Aktivitäten, die notwendig sind, um Auswirkungen von Chemikalien und Verkaufsprodukten auf den Menschen und seine Umwelt zu beurteilen, in einem neuen Bereich «Gesundheits- und Umweltschutz» zu koordinieren.

Einschränkend gilt aber auch hier, dass die Beurteilung einer potentiellen schädigenden Wirkung einer Substanz auf dem Wissensstand zum Zeitpunkt des Entscheides beruht. Weil sich aber dieser Wissensstand mit dem Laufe der Zeit vertieft, müssen auch bereits verkaufte Produkte periodisch überprüft und am jeweiligen Stand des Wissens gemessen werden. Dies kann dazu führen, dass ein Produkt einige Zeit auf dem Markt war, um dann wieder zurückgezogen zu werden. Einige Beispiele dafür sind: Farbstoffe und Pigmente auf der Basis von Benzidin, Bleichromat-Pigmente, einige Fungizide auf der Basis von Alkyl-Quecksilber-Salzen, gewisse halogenierte Insektizide und andere. In allen diesen Fällen haben sich die Erkenntnisse über die Umweltschädlichkeit der Substanzen im Laufe der Jahre so vertieft, dass eine Rücknahme angezeigt erschien.

### 5. Wirtschaftliche Konsequenzen

Alle diese Tätigkeiten führen einerseits zu einer erhöhten Sicherheit, andererseits aber auch zu erhöhten Kosten.

Die Kosten entstehen sowohl durch die umweltrelevante Prüfung der Produkte während ihrer Entwicklungsphase als auch durch Entsorgungsmassnahmen in der Produktion. Auch Verfahrensentwicklungsarbeiten im Hinblick auf Produktion und Entsorgung sind wesentliche Kostenfaktoren.

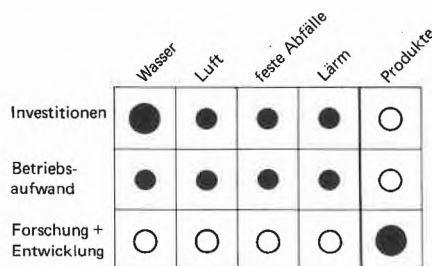


Abb. 8: Umweltschutz-Kosten, Kosten-Quellen.

Es darf nicht übersehen werden, dass die Kosten auch hier mit zunehmenden Anforderungen nicht linear, sondern progressiv ansteigen:

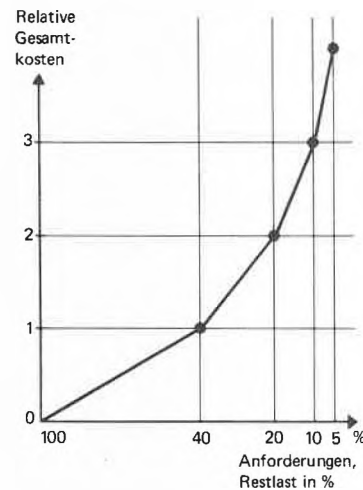


Abb. 9: Umweltschutz-Kosten steigen progressiv mit steigenden Anforderungen.

Das letzte Quentchen an Perfektion wird zwar bezüglich Umweltqualität nicht mehr sehr viel bringen, dafür aber einen unverhältnismässig grossen Aufwand verursachen. Diese Tatsache sollte der Bürger vor Augen haben, wenn er nach immer schärferen Bestimmungen verlangt.

Nach dem Verursacherprinzip, das wir voll unterstützen, werden diese Kosten primär von der Industrie getragen. Diese wiederum muss sie als Teil der Forschungs- und Produktionskosten auf die Produktpreise überwälzen. Der Konsument wird also letztlich für die Massnahmen zum Schutze der Umwelt aufkommen müssen. Als Konsequenz dieser Tatsache werden Produkte vom Markt verschwinden, deren Nutzen vom Konsumenten nur als gering beurteilt wird.

Umweltschutz ist in diesem Sinne auch ein wirtschaftsstruktur-politisches Instrument, denn mit der Frage, ob ein Produkt weiterproduziert und verkauft werden soll, geht immer auch die Frage der Erhaltung der Arbeitsplätze und letztendlich des ganzen Unternehmens einher.

### 6. Zusammenfassung

Die Chemische Industrie wird von der Umweltschutzgesetzgebung in den nächsten Jahren und Jahrzehnten in zunehmendem Masse herausgefordert werden. Dies hat zur Folge:

1. Die Innovation, d. h. das Finden und Erfinden neuer Produkte wird zusehend erschwert.
2. Die Herstellungsverfahren bestehender Produkte (reife Produkte) müssen optimiert werden, wobei im Sinne der integrierten Verfahrensentwicklung Gesichtspunkte der Wirtschaftlichkeit, des Energie- und Roh-

stoffverbrauchs und des Umweltschutzes gleichrangig zu berücksichtigen sind.

3. Die umweltrelevante Prüfung der Verkaufsprodukte verursacht hohe Kosten, die sich nicht alle Unternehmen leisten können. Dies wird Auswirkungen haben auf die Struktur der Chemischen Industrie.

4. Eine ganze Reihe heute marktgängiger Produkte wird in Zukunft aus Umweltschutzgründen vom Markt verschwinden.

5. Der Staatsbürger – als Konsument, Arbeitnehmer und Steuerzahler – muss sich überlegen, wieviel er bereit ist, für den Umweltschutz aufzuwenden, denn er wird einen wesentlichen Teil davon zu bezahlen haben.

## II. Integrierte Verfahrensentwicklung am Beispiel der Naphthalinsulfonsäurederivate

Hans Bretscher, Gottfried Eigenmann und Eric Plattner\*  
Ciba-Geigy AG, Basel

### 1. Ausgangslage

Die beiden grossen Farbstoffproduzenten Bayer AG und Ciba-Geigy AG sahen sich anfangs der 70er-Jahre mit zunehmenden Schwierigkeiten bei der Beschaffung wichtiger Farbstoff-Zwischenprodukte konfrontiert. Die damalige Zeit war gekennzeichnet durch ein knappes Angebot dieser aromatischen Abkömmlinge und durch eine hektische Nachfrage, eine Situation, die zu jener Zeit zu Lieferengpässen und steigenden Einstandspreisen führte.

Deshalb beschlossen Bayer AG und Ciba-Geigy AG 1973 ein Gemeinschaftswerk («Joint Venture») zu gründen, mit der Absicht, für die Herstellung von Farbstoff-Zwischenprodukten gemeinsam eine Produktionsstätte zu bauen und zu betreiben, um einerseits die Deckung ihres Eigenbedarfs und andererseits weltweit die Belieferung zahlreicher anderer farbstoffherstellender Unternehmen sicherzustellen. In den zu errichtenden Produktionsanlagen des Gemeinschaftswerkes Schelde-Chemie sollen jährlich 11 000 bis 14 000 Tonnen Naphthalinsulfonsäure-Derivate, 12 000 bis 15 000 Tonnen Anthrachinon und 20 000 bis 26 000 Tonnen Anthrachinon-Derivate hergestellt werden.

Ursprünglich war ein Standort am Schelde-Aestuar in Belgien geplant, daher der Name Schelde-Chemie. Verschiedene Überlegungen haben in der Zwischenzeit zu einer Verlagerung dieses Standorts an die Niederelbe, etwa 60 km nordwestlich von Hamburg geführt. Die offizielle Grundsteinlegung erfolgte im Jahre 1977 auf einem Industriegelände zwischen Brunsbüttel und Büttel im Land Schleswig-Holstein. Der Name Schelde-Chemie wurde beibehalten.

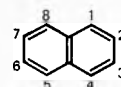
Die Firma Bayer übernahm die Entwicklungsarbeiten für die Anthrachinonderivate und erzielte auch bei diesen vom Umweltschutz her gesehen wesentliche Fortschritte. Während die bisherigen Anthrachinonsulfurierungsverfahren einen Quecksilberkatalysator benötigen, der in der Folge zu den bekannten Anreicherungen von Quecksilbersalzen in den Sedimenten der

Gewässer führte, wird in den neuen überarbeiteten Verfahren kein Quecksilber mehr eingesetzt.

### 1.2. Buchstabensäuren

Ciba-Geigy führt die Entwicklungsarbeiten für die Buchstabensäuren mit Ausnahme der H-Säure durch. Diese *Naphthalinsulfonsäurederivate* sind wichtige Zwischenprodukte zur Synthese verschiedenster Farbstoffe. Es handelt sich um Abkömmlinge des Naphthalins mit Hydroxi-, Amino- und Sulfonsäure-Substituenten in verschiedenen Stellungen. Dem Fachmann sind diese Produkte unter Trivialnamen, z. B. H-Säure, Gamma-Säure, R-Salz, Cleve-Säure und vielen anderen, bekannt. Firmenintern hat sich daher als Sammelbegriff dafür der Ausdruck «Buchstabensäure» eingebürgert. Der Einfachheit halber sei dieser Name im folgenden in diesem Sinne verwendet. Das für die Schelde-Chemie geplante Produktionsprogramm ist in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt und umfasst:

Produktion von total 12000 jato verschiedener Buchstabensäuren



Name	Substituenten
H-Säure:	1-NH <sub>2</sub> -8-OH-3,6-(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>
J-Säure:	2-NH <sub>2</sub> -5-OH-7-SO <sub>3</sub> H
γ-Säure:	2-NH <sub>2</sub> -8-OH-6-SO <sub>3</sub> H
C-Säure:	2-NH <sub>2</sub> -4,8-di-SO <sub>3</sub> H
Peri-Säure:	1-NH <sub>2</sub> -8-SO <sub>3</sub> H
Laurent-Säure:	1-NH <sub>2</sub> -5-SO <sub>3</sub> H

Ausgangsmaterialien:



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> SO<sub>3</sub> ClSO<sub>3</sub>H HNO<sub>3</sub> NaOH NH<sub>3</sub>

Abb. 10: Projekt: Buchstabensäuren.

### 1.3. Traditionelle Verfahren

Ausgangspunkt von der chemischen Seite her waren eine Anzahl von Produktionsverfahren, die z. T. vor etwa 80 Jahren erstmals eingeführt, während dieser Zeit aber verschiedentlich überarbeitet wurden. Im wesentlichen handelte es sich um Verfahren (Sulfonierung, Nitrierung, Reduktion, Schmelze usw.), die ganz oder teilweise in wässrigem Medium durchgeführt wurden [1].

\* siehe Fussnoten auf Seite 173.

Die Gesamtmateriale Bilanz dieser traditionellen Verfahren ergibt sich aus Abb. 11.

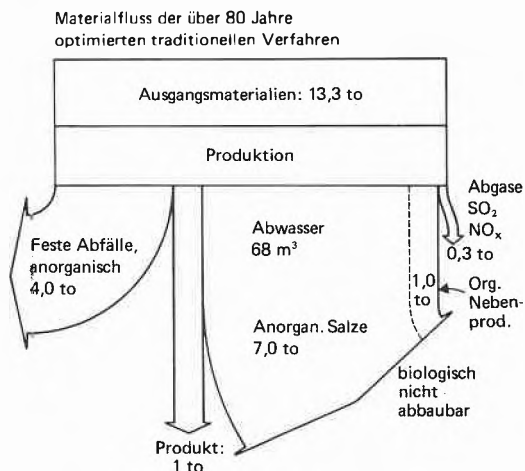


Abb. 11: «Buchstabensäuren».

Bei diesen traditionellen Verfahren entstehen im Mittel für jede Tonne Fertigprodukt etwas über 12 Tonnen Nebenprodukte. Das Abwasservolumen pro Tonne Produkt beträgt 68 m<sup>3</sup>. Vom Gewässerschutz her gesehen ist die Tatsache besonders problematisch, dass die entstehenden organischen Nebenprodukte biologisch praktisch nicht abbaubar sind. Sie gehen also durch eine biologische Kläranlage unverändert durch.

## 2. Planungsziele

Bei der Planung der Schelde-Chemie-Anlagen ergaben sich aus dieser Situation heraus folgende Zielsetzungen und Auflagen:

Von seiten des Gesetzgebers wurde eine Reduktion des chemischen Sauerstoffbedarfs der Abwässer um über 60% gefordert, der biologische Sauerstoffbedarf (BSB 5) musste um 95% reduziert werden.

Firmenintern wurden zusätzliche Auflagen gemacht: die neue Anlage sollte nach einer modernen, umweltgerechten Technologie gebaut werden, der TOC-Wert (Totaler Organischer Kohlenstoff) sollte um über 95% gesenkt werden. Die firmeninternen Auflagen waren also strenger als die vom Gesetzgeber ursprünglich gemachten.

Daneben waren natürlich auch wirtschaftliche Gesichtspunkte zu berücksichtigen, die Produktionseinheiten mussten sowohl bezüglich der Investitionskosten wie auch bezüglich des laufenden Aufwandes – Produktionskosten – gewissen Limiten genügen. Auch die heutige Energiesituation sollte ihren Niederschlag finden.

## 3. Massnahmen: Integrierte Verfahrensentwicklung

Diesen Forderungen wurde durch zwei Massnahmenpakete Rechnung getragen:

### a. Synthese

Die Verfahren sollten so überarbeitet werden, dass das Verhältnis von Produkt zu Abfallstoffen optimal wird, Nebenprodukte sollten wenn immer möglich in einem Kreisprozess isoliert und wiederverwendet werden. Auch die verfahrenstechnischen Gesichtspunkte – unit operations – waren dem heutigen modernen Stand der Technik anzupassen.

### b. Entsorgung

Die entstehenden Abfallstoffe sollten durch Entwicklung moderner Entsorgungsverfahren so beseitigt werden, dass sie den internen Auflagen – weniger als 5% des ursprünglichen TOC – entsprechen. Die Restemissionen sollten keine Umweltschäden verursachen.

Diese Verfahrensentwicklungsmassnahmen erforderten den kombinierten Einsatz von etwa 20 Chemikern mit den entsprechenden Laboratorien während 3 Jahren.

### 3.1. Syntheseverfahren: Schwerpunkte der Arbeiten

3.1.1. Analytische Voraussetzungen waren zu schaffen, um die sehr komplexen Reaktionsgemische der Sulfonierungs- und Nitrierungsreaktion zu untersuchen, weil ein Verfahren nur optimiert werden kann, wenn bekannt ist, welche Produkte in welchen Konzentrationen unter welchen Bedingungen entstehen. Da es sich bei den Naphthalinsulfonsäurederivaten um wasserlösliche Substanzen handelte, erwies sich die Methode der «liquid chromatography» als vorteilhaft [2].

Ein Beispiel eines Chromatogramms eines Reaktionsgemisches ist in Abb. 12 gegeben.

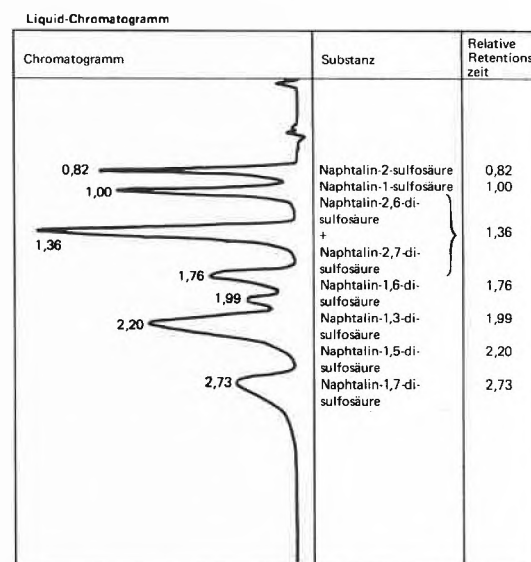


Abb. 12: Analytik, Naphtalinsulfosäuren.

stationäre Phase: Nucleosil 5 SB  
 mobile Phase: 0.15 M Natriumperchlorat  
 0.10 M Zitronensäure  
 40 Vol-% Äthanol  
 pH 3  
 Säulendimension: 12 cm; 4 mm Ø  
 Durchfluss: 1 ml/min bei 115 bar

### 3.1.2. Chemische Verfahrensentwicklung

Obschon die Naphthalinchemie am Ende des letzten Jahrhunderts entwickelt und seither laufend verbessert wurde, ist es uns gelungen, bedeutende Fortschritte zu realisieren [4]. Während die traditionellen Verfahren auf dem Einsatz von Oleum/Schwefelsäure basierten, erfolgt die Sulfonierung in den neuen überarbeiteten Verfahren mit Chlorsulfonsäure, bzw. flüssigem  $\text{SO}_3$ . Durch physikalisch-chemische Grundlagenarbeiten konnte die Kinetik der Reaktionen besser geklärt werden; dadurch wurde es möglich, den Anteil der gewünschten Isomeren zu erhöhen. Durch die Verwendung eines inerten Lösungsmittels, Methylchlorid oder 1,2-Dichloräthan konnte einerseits das Abwasservolumen stark verringert werden, andererseits erlaubte dies die Abtrennung von Chlorwasserstoffgas und dessen Wiederverwendung [3]. Dadurch erübrigte sich die Neutralisation des HCl-Gases. Als Folge davon ist auch der Anteil anorganischer Salze im Abwasser geringer.

### 3.1.3. Verfahrenstechnik

Von der verfahrenstechnischen Seite her gesehen ist unter verschiedenen andern Verbesserungen vor allem die kontinuierliche Prozessführung hervorzuheben. Bei den Reaktionsmedien handelt es sich um viskose Massen, für deren Handhabung eigens Schneckenreaktoren entwickelt werden mussten. Die Reaktionsmasse wird dabei durch zwei ineinander laufende hohle Transportschnecken weiterbewegt. Durch die Schnecken fließt ein Kühlmedium; damit wird die optimale Reaktionstemperatur eingehalten. Um das nichtbewegte Volumen möglichst klein zu halten sind die Schnecken besonders genau gearbeitet. Da es sich um korrosive Medien handelt, stellte die Lösung dieses Problems auch von der materialtechnischen Seite her gesehen grosse Anforderungen.



Abb. 13: Schneckenreaktor.

Daneben wurden auch Abtrennungsoperationen, Filtration und Trocknung, möglichst automatisiert. Durch die Steuerung des Prozesses mit einem speziell angepassten Prozess-Rechner kann der Durchsatz auf ein

Maximum gebracht und die fabrikatorischen Kosten minimalisiert werden.

### 3.2. Verfahrensentwicklung / Entsorgung

#### 3.2.1. Allgemeine Gesichtspunkte

Trotz all dieser Verbesserungen der Syntheseprozesse entstehen auch bei diesen Verfahren noch Abfallprodukte. Grossenteils sind dies anorganische Salze, die ins Brackwasser der Elbemündung eingeleitet werden dürfen, ohne dieses zu belasten. Pro Tonne Produkt fallen zusätzlich 0.66 Tonnen schwer abbaubare organische Nebenprodukte an, die zu beseitigen sind. Dazu mussten neue Abwasserreinigungsverfahren entwickelt und eingeführt werden.

Mehrere Möglichkeiten standen zur Verfügung und wurden in Erwägung gezogen:

- biologische Abbaumethoden mit speziellen Mikroorganismen
- thermische Verfahren
  - Eindampfen - Rösten bei 500-600°C
  - Eindampfen - Oxidation in einer Salzschnmelze bei 800-900°C
  - Eindampfen - Direktverbrennung bei ca. 1100°C
- katalytische Nassoxidation bei 300°C.

Versuche mit speziellen salztoleranten Mikroorganismen waren nicht erfolgversprechend, daher fiel die Wahl vorerst auf physikalisch-chemische Verfahren. Eine vorgängige Untersuchung über den spezifischen Energieverbrauch der verschiedenen thermischen Verfahren in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur zeigte die in Abb. 14 dargestellten Zusammenhänge:

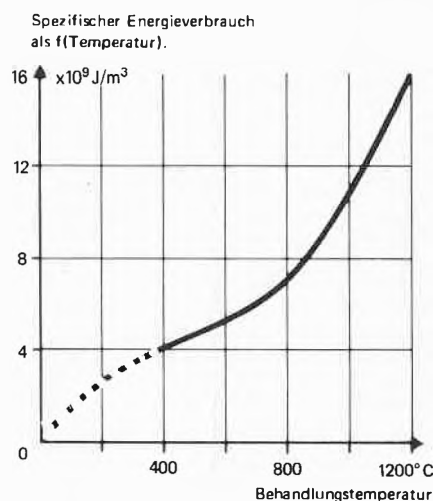


Abb. 14: Abwasserbehandlung durch thermische Verfahren.

Vom Energiegesichtspunkt her war daher ein Verfahren zu wählen, bei dem die Reaktionstemperatur möglichst tief gehalten werden konnte, also katalytische Nassoxidation. Auf der andern Seite hatten sich verschiedene Hochtemperatur-Verbrennungsverfahren in der Praxis bewährt, während die Nassoxidation ein

neueres Verfahren ist, das auszuarbeiten und dessen Durchführbarkeit erst noch zu beweisen war. Nach Abwägung aller Gesichtspunkte und auf Grund umfangreicher Versuche im Labormassstab fiel die Wahl auf ein Nassoxidationsverfahren.

### 3.2.2. Abwasser – Nassoxidation

Das Kernstück dieses Verfahrens ist ein Nassoxidations-Reaktor, in welchem die Abwässer bei einer Temperatur von 280°C und einem Druck von 120 bar mittels Luftsauerstoff katalytisch oxidiert werden. Ein wesentlicher Teil der Reaktionswärme wird im Wärmeaustauscher wiederverwendet, um die Abwässer auf die Reaktionstemperatur zu bringen.

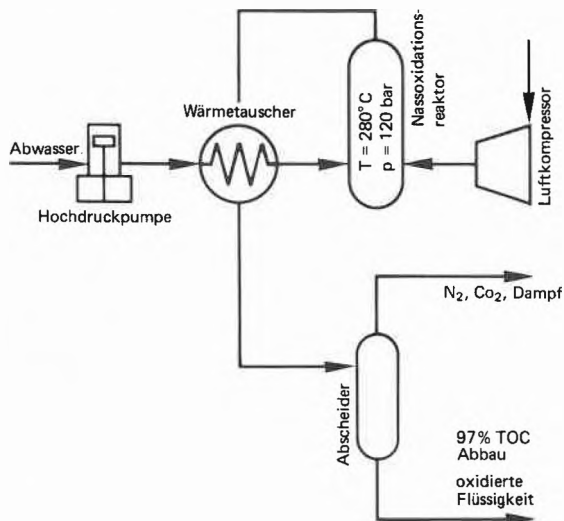


Abb. 15: Nassoxidation von Chemie-Abwässern. Prinzipschema der eigentlichen Oxidation

Durch diese katalytische Nassoxidation werden auch biologisch nicht abbaubare organische Substanzen oxidiert. Dabei entstehen Abgase, die in einer nachfolgenden Nasswäsche gereinigt werden, während der in der wässrigen Phase enthaltene Ammoniak entfernt werden muss. Der gesamte Materialfluss der kombinierten Entsorgungsverfahren ergibt sich aus Abb. 16.

### 3.2.3. Abgasbehandlung

Das Problem der Abgasreinigung wurde durch eine separate Erfassung der verschiedenen Abgasströme gelöst. So wird Schwefeldioxid verflüssigt und in einem andern Betrieb zu Schwefelsäure aufgearbeitet. Chlorwasserstoffgas aus der Sulfonierungsreaktion wird zurückgewonnen und mit Schwefeltrioxid zu Chlorsulfonsäure aufgearbeitet, die wiederum in der Produktion eingesetzt werden kann. Auch Ammoniak aus der Nassoxidation wird zurückgewonnen und wieder eingesetzt.

Es bestand ursprünglich die Absicht, Stickoxide wieder zu Natriumnitrit aufzuarbeiten. Dies erwies sich als unwirtschaftlich, so dass die Stickoxide daher in einer reduzierenden Flamme mit Erdgas zu Stickstoff ver-

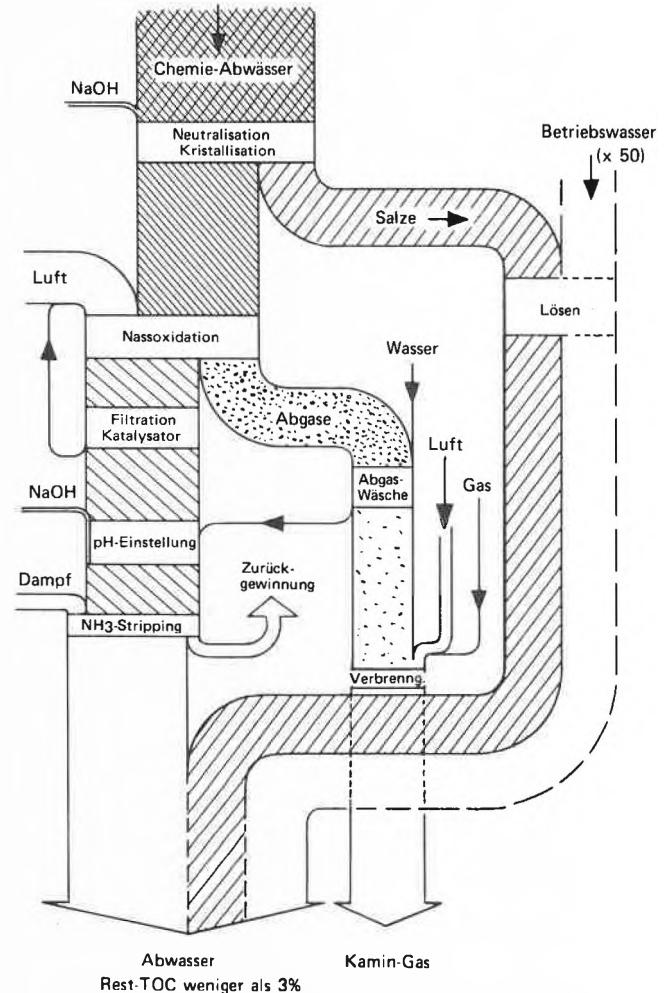


Abb. 16: Materialfluss der kombinierten Entsorgungsverfahren

brannt werden. Die Abluft der Produktionseinheiten wird an der Quelle gefasst und mit Nasswäschern gereinigt.

## 4. Materialbilanz, neue Verfahren

Die gesamte Materialbilanz der durch integrierte Verfahrensentwicklung – Produktion und Entsorgung – überarbeiteten Verfahren ergibt sich aus dem Materialflussschema in Abb. 17. Diese ist mit Abb. 11 zu vergleichen.

Die wesentlichsten Verbesserungen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Verringerung des Abwasservolumens von 68 m<sup>3</sup> auf ca. 14 m<sup>3</sup> pro Tonne Produkt,
- Verringerung der Menge der anorganischen Salze und der festen Abfälle auf etwa die Hälfte,
- Verringerung der Rest-TOC-Last auf weniger als 3% der ursprünglichen Last,
- Weitgehende Wiederverwendung der gasförmigen Nebenprodukte.

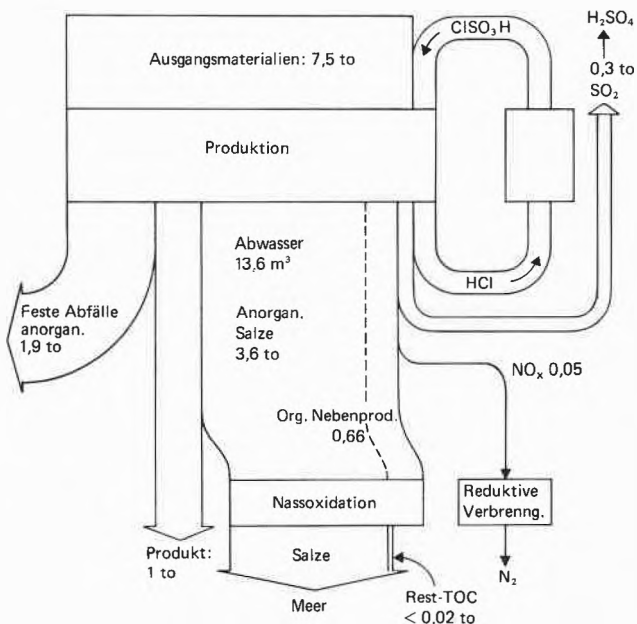


Abb. 17: «Buchstabensäuren». Materialfluss der neuen überarbeiteten Verfahren

## 5. Kosten/Nutzen-Überlegungen

Es ist offensichtlich, dass solche Entwicklungsarbeiten einen beträchtlichen Aufwand verursachen. Man rechnet heute für den Betrieb einer chemischen Laboratoriumseinheit mit Kosten von durchschnittlich Fr. 300000.– pro Jahr. Im beschriebenen Projekt waren während drei Jahren im Durchschnitt etwa 20 Chemiker eingesetzt. Der Entwicklungsaufwand der Ciba-Geigy belief sich in den 3 Jahren auf etwa 26 Mio Franken, davon entfielen rund ein Viertel auf spezielle Sachmittel und drei Viertel auf Personalkosten.

Die Investitionssumme für die neuen Produktionsanlagen für Buchstabensäuren im Rahmen des Schelde-Chemie Gesamtprojektes beläuft sich auf total etwa 200 Mio DM, dazu kommen noch etwa 23 Mio DM für die beschriebenen speziellen Entsorgungsverfahren. Hätte man die neuen Produktionsanlagen in Brunsbüttel nach den alten traditionellen Verfahren durchgeführt, so wäre für die gleiche Produktionskapazität ein um etwa ein Viertel höherer Investitionsaufwand notwendig gewesen. Zusätzlich hätten diese alten Verfahren, wegen der schlechten Abbaubarkeit der organischen Nebenprodukte, zu Umweltproblemen ge-

führt. Der Einsatz moderner integrierter Verfahrensentwicklung hat also nicht nur zu geringeren Produktionskosten geführt, sondern erlaubte es auch, die Abwasserprobleme auf optimale Art und Weise zu lösen.

Dies darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, dass Verfahrensentwicklungsarbeiten mit einem grossen Aufwand verbunden sind, der zwar vom Gesichtspunkt des Umweltschutzes hergesehene Verbesserungen, aber keine wesentlichen wirtschaftlichen Vorteile mit sich bringt. Insbesondere müssen diese Entwicklungskosten – nach dem Verursacherprinzip – von den betreffenden Produkten getragen werden. Kleine Produkte werden daher unverhältnismässig hoch belastet und können aus diesem Grunde vom Markt verschwinden, was zu einer Einschränkung des Produkte-Angebots, zu einer Konzentration auf das Wesentliche, führt. Ob sich alle Unternehmen diesen Aufwand leisten können ist eine andere Frage.

## 6. Zusammenfassung

Am Beispiel der Verfahrensentwicklung von Naphthalinsulfonsäurederivaten wurde dargelegt, dass eine zeitgerechte Verfahrensentwicklung neben den traditionellen wirtschaftlichen und chemischen Gesichtspunkten mit gleicher Wichtigkeit auch Umweltschutzaspekte und Fragen der Rohstoffe berücksichtigen muss. Die wirtschaftlichen Konsequenzen dieser integrierten Verfahrensentwicklung wurde kurz gestreift.

Die vorliegende Arbeit ist das Resultat vieler Einzelbeiträge, die hier nicht im Detail beschrieben werden können. Allen Mitarbeitern, die durch ihren Einsatz am Zustandekommen dieser Verfahren mitgeholfen haben, sei an dieser Stelle für ihren Einsatz herzlich gedankt.

## Literatur

- 1 Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 1960, Bd. 12, S. 617 ff. und 625 ff.
- 2 J. J. Kirkland: "Modern Practice of Liquid Chromatography", Wiley-Interscience, New York – London 1971.
- 3 Ciba-Geigy AG: CH Patentgesuch 1971/77 «Verwertung von bei chemischen Reaktionen auffallendem Chlorwasserstoffgas».
- 4 Ciba-Geigy AG: CH Patentgesuch 4067/77 «Herstellungsverfahren für  $\gamma$ -I-Säure».



7. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie gleichzeitig mit der Internationalen Fachmesse für Oberflächenbehandlung, *Surface 78*

5. Schweizerisches Treffen für Chemie (Vortragsveranstaltung)

12. bis 16. September 1978 in Basel

## Schweizerisches Komitee für Chemie Comité Suisse de la Chimie (CSC)

### Jahresbericht 1977

#### 1. Tätigkeit in der Schweiz

##### Versammlungen

##### a) Wissenschaftliche Versammlungen:

Vorträge im Rahmen der Mitgliedschaften. Prof. *A.S. Dreiding* vertrat das CSC an der Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie vom 16. und 17. September 1977 in Schaffhausen.

##### b) Administrative Versammlungen:

In den Sitzungen des CSC vom 25. Februar, 15. Juli und 11. November 1977 wurden unter anderem folgende Geschäfte behandelt: Wahl von Prof. *A.S. Dreiding* als Nachfolger des am 19. Dezember 1976 verstorbenen Präsidenten Prof. *H. Schmid* und von Dr. *H. Dutler* als Nachfolger des Mitte 1977 zurückgetretenen Sekretärs Dr. *W.E. Frei*. Erweiterung des Tätigkeitsfeldes des Sekretariats durch Schaffung einer Informationsstelle mit Dr. *J.-J. Salzmännli* als Leiter. Wahl von Dr. *P. Zeller* als Nachfolger von Dr. *J. Druey* für das Amt des Präsidenten der Kommission für Öffentlichkeitsarbeit (KFO). Organisation der 30. IUPAC-Konferenz 1979 in Davos; Präsident des Organisationskomitees ist Prof. *H. Zollinger* und Generalsekretär Dr. *R. Kunz*. Nomination von Prof. *A.S. Dreiding* als Vertreter für das «Committee for EUCHEM-Conferences» und von Dr. *H. Dutler* als Delegierter für Gremien der «Federation of European Chemical Societies» (FECS). Beteiligung des CSC an der ILMAC 1978. Die in der Veranstaltung «In der Debatte: Chemie» vom 6. und 7. Februar 1976 in Zürich behandelten Themen sollen wieder aufgegriffen werden und damit einen Beitrag zur Pflege des «Image der Chemie» zu leisten.

Diskussion des von Dr. *H. Waldmann* verfassten Berichts über die Vorarbeiten betreffend die Erhaltung des *Von Planta-Kekulé-Laboratoriums* auf Schloss Reichenau und die weitere Beteiligung des CSC an diesem Projekt.

##### Koordinationsstätigkeit

Die bisherige Tätigkeit der Kommission für Unterrichtsfragen wurde vom Leiter dieser Kommission, Prof. *H. Dahn*, in der *Chimia* 31 (1977) 243 zusammengefasst. An der konstituierenden Sitzung in Bern wurden folgende Arbeitsgruppen gebildet: A. Studienpläne für Chemie (Leitung Prof. *E. Schumacher*), B. Kontakte Gymnasium-Universität (Leitung Prof. *R. Sandrin*), C. Chemieunterricht an Medizinstudenten (Leitung Prof. *H. Dahn*) und D. Vertretung bei IUPAC-Komitees, UNESCO usw. (Leitung Prof. *A.S. Dreiding*).

#### 2. Internationale Beziehungen

Beteiligung von Prof. *A.S. Dreiding*, Prof. *H. Zollinger*, Dr. *W. Stoll*, Dr. *R. Kunz* und Dr. *O. Isler* an der 29. Generalversammlung der IUPAC, welche vom 10.–21. August 1977 in Warschau stattfand. Über die Versammlung gibt ein Artikel in «Chemical and Engineering News» vom 29. August 1977 Auskunft. Das CSC wurde von Dr. *H. Dutler* bei folgenden Anlässen der FECS vertreten: Sitzung des «Executive Committee» am 1. April 1977 in Warschau und «General Assembly» am 16. und 17. Juni in Den Haag. Die wichtigsten an diesen Konferenzen behandelten Geschäfte wurden in Kurzprotokollen zusammengefasst. Vertretung der Kommission für Unterrichtsfragen durch Prof. *H. Wylter*, Universität Lausanne, beim «Symposium on Chemical Education» der IUPAC vom 25.–31. August 1977 in Ljubljana. Über diese Konferenz liegt ein ausführlicher Bericht vor.

### British Petroleum interessiert sich für Kohle- verflüssigung

Zwischen dem staatlichen britischen Kohleamt (National Coal Board NCB) und dem Erdölkonzern British Petroleum ist eine Vereinbarung über Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Umwandlung von Kohle in flüssige Brennstoffe zustande gekommen. Es besteht die Absicht, ähnliche Verfahren wie sie zum Raffinieren von Erdöl benutzt werden, dabei zu verwenden. Nach Abschluss der einschlägigen Vorarbeiten soll eine nach industriellen Massstäben arbeitende Anlage errichtet werden, die aus Kohle hochwertige chemische Rohstoffe und Erdöl gewinnt.

Zunächst besteht die Absicht, aus einer Reihe verschiedener Kohlearten Auszüge und Destillate herzustellen, wobei die verschiedenen Krackverfahren untersucht werden sollen und welche Stoffe man mit Wasserstoff unter hohen Drücken gewinnen kann.

Im wesentlichen geht es darum, zu Staub zermahlene Kohle durch Erhitzen in einem Anthrazenöl genannten Lösungsmittel, das selbst ein Nebenerzeugnis der Kohlenchemie ist, unter sorgfältig überwachten Bedingungen zu verflüssigen. Mineralische Verunreinigungen werden herausgefiltert und die konzentrierte verflüssigte Kohle mit Wasserstoff unter hohem Druck behandelt, um damit Heizstoffe und chemische Rohstoffe zu erzeugen. Das Raffiniervfahren liefert je Tonne Kohle bis zu 230 l Erdöl und 365 l andere Destillate. Wie verlautet, hoffen die beiden Partner eine nach industriellen Massstäben arbeitende Versuchsanlage in etwa 3 Jahren, die erste industrielle Anlage in etwa

einem Jahrzehnt zu bauen. Ergänzend interessiert noch, dass ein mit synthetischem Treibstoff betriebener Personenwagen in England vorgestellt worden ist. EB

### Fortschritte der Kühltechnik bei tiefsten Temperaturen

Internationaler Kongress an der ETH Zürich

Vom 1. bis 3. März 1978 tagten an der ETH Zürich 150 Wissenschaftler von Hochschulen, Forschungsinstituten und Industrie, die sich mit der Erforschung von Temperaturen im Bereich des absoluten Nullpunkts von  $-273^{\circ}$  Celsius beschäftigen. Für die praktischen Fortschritte auf diesem Gebiet ist das Zusammenwirken von Natur- und Ingenieurwissenschaften wesentlich beteiligt, wie ETHZ-Präsident Heinrich Ursprung bei der Eröffnung betonte. Die Physiker, die Eigenschaften von Materialien bei tiefsten Temperaturen untersuchen, sind mit den modernsten Methoden bis auf weniger als ein Tausendstelgrad an den absoluten Nullpunkt herangekommen. Für die Ingenieure steht unter den Anwendungsmöglichkeiten der Tieftemperaturforschung die Supraleitung im Vordergrund: wenn bestimmte metallische Leiter auf minus  $270^{\circ}$  Celsius abgekühlt werden, übertragen sie elektrische Energie ohne Verluste. An der Tagung wurde auch über den neuesten Stand der Entwicklung von supraleitenden elektronischen Schaltkreisen berichtet, die eine weitere Miniaturisierung der Computer und die Beschleunigung ihrer Rechengeschwindigkeit ermöglichen soll.

Der Kongress wurde vom International Institute of Refrigeration zum 100. Jahrestag der erstmals verwirklichten Verflüssigung von Luft einberufen und wurde geleitet von Professor Christian Trepp, ETH-Institut für Verfahrens- und Kältetechnik. PLK

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Chronik

### Schweizerischer Wissenschaftsrat

#### 3. Bericht über den Ausbau der Schweizerischen Hochschulen

Der Schweizerische Wissenschaftsrat, das beratende Organ des Bundesrates für Fragen der Wissenschaftspolitik, hat Behörden und Öffentlichkeit seinen 3. Bericht über den Ausbau der Schweizerischen Hochschulen vorgelegt. Der Presse wurde der Bericht am 6. April vom Präsidenten des Rates, Professor *Hugo Aebi*, Bern, und vom Vizepräsidenten, Professor *Gerhard Huber*, Zürich, vorgestellt. Prof. Aebi, Direktor des Medizinisch-Chemischen Institutes der Universität Bern, der dem Wissenschaftsrat mit grosser Initiative und mit Tatkraft über 5 Jahre lang vorgestanden ist, wird am 1. Juni dieses Jahres dieses Amt an den Vizepräsidenten weitergeben. Der Bericht kann deshalb auch als eine Art Rechenschaftsablage des scheidenden Präsidenten angesehen werden. Wir geben nachstehend Professor Aebis Referat vom 6. April 1978 leicht gekürzt wieder:

##### 1. Entstehung, Inhalt und Zielsetzung des Berichtes

Es gehört zum Aufgabenkreis des Wissenschaftsrates, die Grundlagen für eine gesamtschweizerische Wissenschafts- und Forschungspolitik zu beschaffen, zu überprüfen und die zu ihrer Verwirklichung nötigen Massnahmen vorzuschlagen. Im Rahmen dieser ihm durch Gesetz zugewiesenen Aufgabe (Art. 18 HFG) hat sich der Rat bereits 1967 und 1972 zum Ausbau der schweizerischen Hochschulen geäussert. Es war ursprünglich das Ziel dieses Dritten Ausbauberichtes, den vorwiegend quantitativ orientierten Zweiten Ausbaubericht in qualitativer Hinsicht zu ergänzen; doch musste bald eingesehen werden, dass bereits nach 5 Jahren eine völlige Neubearbeitung der statistischen Dokumentation und der Prognosen notwendig geworden war.

Dieser Bericht wurde anfangs 1974 unter Beizug zahlreicher Fachleute, aufgeteilt in Arbeitsgruppen, in Angriff genommen. Er ist ein Gemeinschaftswerk: In enger Zusammenarbeit mit den Sekretariaten der Erziehungsdirektorenkonferenz, der Schweizerischen Hochschulkonferenz, dem Amt für Wissenschaft und Forschung und den Stabsorganen verschiedener Universitäten wurde das umfangreiche Datenmaterial beschafft und ausgewertet. Nach zahlreichen Debatten im Plenum des Rates konnten die letzten Abschnitte im Herbst 1977 verabschiedet werden.

Der Gesamtbericht gliedert sich folgendermassen: Im Interesse einer raschen Orientierung ist eine «Zusammenfassung der Folgerungen und Empfehlungen» als Teil I an den Anfang gesetzt worden, der unabhängig vom übrigen Text gelesen werden kann. Teil II, der Hauptbericht, umfasst vier Kapitel:

- (1) Bildung, Wissenschaft und Gesellschaft
- (2) Bildungsidee und Tendenzen der Bildungsreform
- (3) Probleme und Entwicklungsperspektiven des nachobligatorischen Bildungswesens 1976–1990
- (4) Entwicklungen im Hochschulbereich

Da Teil II des Berichtes erst im Juni 1978 in deutscher und französischer Fassung gedruckt sein wird, aber heute schon ein dringendes Informationsbedürfnis besteht, legt der Wissenschaftsrat Teil I («Zusammenfassung der Folgerungen und Empfehlungen») schon jetzt als Vorabdruck der Öffentlichkeit vor.

Mit diesem Bericht wenden wir uns an alle Mitbürgerinnen und Mitbürger, die an Fragen der Bildungspolitik, vor allem ihrer künftigen Gestaltung, interessiert sind. Der Bericht soll dem Bundesrat, dem Parlament, den Behörden von Hochschul- und Nichthochschulkantonen als Entscheidungshilfe dienen. Ganz

allgemein soll damit eine weitere Öffentlichkeit über die heutige Lage und über die möglichen Entwicklungen im gesamten nachobligatorischen Bildungsbereich informiert werden. Teil I, ein Heft von ca. 60 Seiten, kann beim Sekretariat des Wissenschaftsrates, Wildhainweg 9, 3001 Bern, oder bei der EDMZ, 3003 Bern, bezogen werden. Teil II, der gegen 500 Seiten umfasst, wird für diejenigen Behörden und Mitbürger bestimmt sein, die detailliert Aufschluss zu erhalten wünschen.

##### 2. Die quantitativen Aussagen: Statistiken und Prognosen

In der Kurzfassung sind jene Zahlenangaben anschaulich dargestellt worden, die für die Beurteilung des Ist-Zustandes und der in den nächsten Jahren zu erwartenden Entwicklung von Bedeutung sind. Die Tabellen und graphischen Darstellungen sind insofern nicht mehr neu, als seit Dezember 1976 nicht nur vom Wissenschaftsrat, sondern auch von den Institutionen, die mitgearbeitet haben, jede Gelegenheit benützt worden ist, die Aufmerksamkeit der Öffentlichkeit auf die Probleme zu lenken, welche uns vermutlich bald zu schaffen geben werden.

Dies gilt vor allem für die demographische Welle, die in Gestalt der geburtenstarken Jahrgänge bis etwa Mitte der 80er Jahre eine nicht unerhebliche Steigerung der Nachfrage nach Studienplätzen, aber auch nach Lehrstellen mit sich bringen wird. Die Prognose der Auswirkungen dieser Welle stützt sich in erster Linie auf Unterlagen, welche die kantonalen Erziehungsdirektionen und das Eidg. Statistische Amt zur Verfügung gestellt haben. Bevor die angegebene Grössenordnung der zu erwartenden Maturandenzahlen weiter verwendet wird, sind die im Hauptbericht detailliert angegebenen Randbedingungen und Voraussetzungen genau anzusehen.

Die drei Fragen, auf welche der Leser eine Antwort erwartet, sind wohl die folgenden: Wie hoch ist die demographische Welle? Wie lässt sich diese Welle verkraften? Was dann, wenn die Welle vorbei ist? Die Studentenprognosen legen die Vermutung nahe, dass im Hochschulbereich bis zum Jahr 1986/87 mit einem Mehrbedarf von rund 15000 Studienplätzen zu rechnen ist. Es kann aber nicht genug betont werden, dass der Mangel an Ausbildungsplätzen kein hochschulspezifisches Problem ist, dass vielmehr alle Sektoren – also auch der Bereich der beruflichen Ausbildung – von der demographischen Welle erfasst werden. Diese Gemeinsamkeit geht recht weit, denn gemäss den zusammen mit dem BIGA erarbeiteten Prognosen werden bis 1981 etwa 15000 Lehrstellen fehlen, wenn es nicht dank einer besonderen Anstrengung aller Beteiligten gelingt, der steigenden Nachfrage gerecht zu werden. Für die Hochschulen bedeutet dies Bereitstellung weiterer Studienplätze, aber auch erhöhte Anstrengungen und Rationalisierung. Die nach 1986/87 freiwerdenden Kapazitäten rufen nicht unbedingt nach Demontage, sondern sollen für die Bedürfnisse der Fort- und Weiterbildung («Erwachsenenbildung») genutzt werden.

##### 3. Kostenentwicklung und Finanzierung der Hochschulen

Die angestellten Betrachtungen gehen davon aus, dass die Aufwendungen pro Student nicht mehr weiter ansteigen dürfen und dass den finanziell überforderten acht Hochschulkantonen vermehrt geholfen werden muss. Die These von der Offenhaltung der Hochschulen für alle Qualifizierten – Attribut unseres freiheitlichen Systems – lässt sich nur dann durchhalten, wenn hinsichtlich Lastenverteilung ein Mindestmass an Solidarität zwischen allen Kantonen geübt wird.

Da eine wesentliche Steigerung der Bundeshilfe unwahrscheinlich ist, werden die Nichthochschulkantone in den nächsten Jahren um vermehrte freundeidgenössische Hilfe gebeten werden müssen. Ihnen wird die demographische Welle insofern zustatten

kommen, als das relativ kräftige Absinken der Schülerbestände im Primärbereich (und bald auch im Sekundärbereich) Mittel freisetzen wird; dies selbst dann, wenn die Klassengrößen angemessen verkleinert werden. Demzufolge dürfte es vermutlich gelingen, die Bildungsausgaben aller Kantone von 1980 an zu stabilisieren, ohne dass im Tertiärbereich Zulassungsbeschränkungen nötig werden. Voraussetzung ist, dass die Nichthochschulkantone etwa die Hälfte der realisierbaren Einsparungen zur Mitfinanzierung der Hochschulen einsetzen. Die Verwirklichung eines verstärkten Engagements der Nichthochschulkantone erfordert viel Gemeinsinn und Überzeugungskraft. Doch muss diese Solidaritätsaktion allen Rückschlägen zum Trotz zustande kommen; nicht zuletzt deshalb, weil Zulassungsbeschränkungen unvermeidlich eine Diskriminierung der Angehörigen der Nichthochschulkantone zur Folge hätten. Wenn auch Einigkeit in der Zielsetzung besteht, gehen allerdings die Meinungen über den Verteilungsschlüssel auseinander; eine Einigung sollte aber möglich sein.

Das heute vorgelegte Dokument bringt zahlreiche Fakten. Diese gestatten das Stellen von Prognosen. Entscheidend ist aber auch hier die Therapie. In diesem Sinne sind die skizzierten Entwicklungen als Appell zu betrachten, rechtzeitig die sich aufdrängenden Massnahmen zu treffen. Was heute not tut, ist eine solidarische, kohärente Bildungspolitik. Ein Land, das in ungewisser Zeit seine Stellung und sein Ansehen auch für eine weitere Zukunft behaupten will, muss alles unternehmen, um der jungen Generation optimale Ausbildungsmöglichkeiten zu bieten.

### Ehrungen – Ernennungen

*Universität Bern.* Urs Peter Schlunegger, Privatdozent und Oberassistent am Institut für Organische Chemie, wurde zum Honorarprofessor befördert. – Rudolf Giovanoli, Privatdozent und Leiter des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie am Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie, wurde zum Honorarprofessor befördert. – Die Lektoren Dr. Heinz Kohler und Dr. Konrad Lauber, medizinisch-chemisches Institut, wurden mit einem Lehrauftrag für Biochemie betraut. – An der Medizinischen Fakultät wurden zu Privatdozenten ernannt: Dr. med. Hartmut Porzig, Pharmakologie, und Dr. Jörg Stucki, Pharmakologie und Biophysik.

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.* Privatdozent Dr. Hans Gerlach, Laboratorium für Organische Chemie, wurde der Titel eines Professors verliehen.

*Wissenschaftsrat.* Professor Dr. Hugo Aebi, Direktor des medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern, ist nach 5 1/2-jähriger Amtszeit als Präsident des Schweizerischen Wissenschaftsrates, zurückgetreten. Zum neuen Präsidenten hat der Bundesrat Dr. phil. und iur. Gerhard Huber, Ordinarius für Philosophie und Pädagogik an der ETH Zürich, gewählt.

An der Frühjahrsversammlung der *Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* vom 14. April 1978 in Bern wurden drei Preise verliehen: Dr. Dieter Walz, Biozentrum Basel, erhielt den Werner-Preis mit Medaille für seine Studien an pigmenthaltigen Lipidvesikeln, die als Modelle für das Verhalten biologischer Membranen dienen können. Dr. Heinz Heimgartner, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, erhielt den Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft mit Werner-Medaille für seine Verdienste um die Erforschung der Chemie der Aminoazirine, insbesondere deren Verwendung in der Synthese. Dr. Ulrich Burger, Département de Chimie Organique de l'Université de Genève, erhielt ebenfalls den Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft mit Werner-Medaille für seine Arbeiten über die Chemie hochgespannter carbocyclischer Systeme, insbesondere der metallinduzierten Umlagerungen und Entartungen der Benzvalene.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft.* 25. Mai 1978: Professor L. Salem (Université de Paris Sud), Breaking the Electron Pair: Studies in Photochemistry, Electrochemistry and Catalysis. – 8. Juni 1978: Professor D. Seebach (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Nitroaliphaten, ideale Zwischenprodukte in der organischen Synthese? (jeweils um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannis-Ring 19).

*Berner Chemische Gesellschaft.* Mittwoch, 24. Mai 1978: Professor Dr. H. Bock (Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Theodor Kern-Kai 7, Frankfurt am Main/BRD), Was wird aus der Photoelektronenspektroskopie? Eine Möglichkeit: Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen. – 14. Juni 1978: Dr. E. Roth (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay/France), Le Réacteur Naturel d'Oklo – Bericht über einen in Afrika entdeckten natürlichen Atomreaktor (jeweils um 17.15 Uhr im Mittleren Hörsaal E 16 der Chemischen Institute der Universität Bern, Freiestrasse 3).

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 24. Mai 1978: Professor Dr. W. Steglich (Organisch-chemisches Institut der Universität Bonn), Aminosäuren als Synthesebausteine und Vehikel für C–C-Verknüpfungen. – 31. Mai 1978: Professor F. Franks (Department of Botany, University of Cambridge, England), Supercooled Water in Chemistry, Biochemistry and Biology. – 7. Juni 1978: Professor G. W. Kenner (Robert Robinson Laboratories, University of Liverpool), Some Recent Advances in the Chemistry of Natural Products. – 14. Juni 1978: Dr. U. Schurath (Institut für Physikalische Chemie, Universität Bonn), Chemie der Atmosphäre (jeweils um 17.15 Uhr im Grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Zürich).

### MEDEX 78

6. bis 10. Juni 1978

Basel

Im Rahmen der 4. Internationalen Fachmesse für medizinische Elektronik und Bioengineering, MEDEX 78, in den Hallen der Schweizer Mustermesse wird eine Fachtagung über Computertomographie und Ultraschallechographie durchgeführt. Nähere Auskünfte erteilt:

*Sekretariat MEDEX 78, c/o Schweizer Mustermesse, Postfach, CH-4021 Basel*

### Du Pont HPLC-Seminar

14. Juni 1978

Zürich

Interessenten für dieses Seminar melden sich bitte bei:

*Paul Bucher, Analytik und Medizintechnik, Laupenring 150, CH-4054 Basel, Telefon: 061/39 82 82*

### Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie (STK)

Die *Dritte Jahrestagung der STK* wird am *Freitag, den 16. Juni 1978, von 10.15–17.30 Uhr* an der *EPF-Lausanne* stattfinden.

Das Programm umfasst neben zwei Plenarvorträgen eingeladener Referenten und 8–9 Kurzvorträgen die ordentliche Generalversammlung und ein gemeinsames Mittagessen.

Für die Anmeldung, das definitive Programm (ab Mitte Mai 1978) und weitere Auskünfte wende man sich bitte an:

*Dr. A. Delay, Institut d'électrochimie et de radiochimie, Av. César Roux, CH-1005 Lausanne*

### Gelier- und Verdickungsmittel in Lebensmitteln

18. bis 20. Oktober 1978

Zürich

Die Schweizerische Gesellschaft für Lebensmittelwissenschaft und -technologie sowie die Fachgruppe Lebensmittel des Schweize-

rischen Verbandes der Ingenieur-Agronomen und der Lebensmittelingenieure führt, in Zusammenarbeit mit dem Institut für Lebensmittelwissenschaft der ETH Zürich eine dreitägige Vortragsstagung mit dem Thema «Gelier- und Verdickungsmittel in Lebensmitteln» (chemische Eigenschaften, analytische, rheologische, sensorische, ernährungswissenschaftliche und legale Aspekte, praktische Anwendungen in verschiedenen Lebensmitteln) durch.

Interessenten für diese Tagung wenden sich für weitere Unterlagen an:

*Institut für Lebensmittelwissenschaft ETHZ, Kennwort «Verdickungsmittel», Universitätstrasse 2, CH-8092 Zürich*

## Ausland

### Journées d'Etude du Vieillissement des Polymères

21. bis 22. September 1978 Bandol/France

Diese Tagung wird durch die «Station d'Essais des Plastiques de Bandol» unter dem Patronat des «Centre d'Etude des Matières Plastiques» im Hotel «l'Ile Rousse» in Bandol durchgeführt

Weitere Auskünfte erteilt:

*Station d'Essais des Plastiques, F-83150 Bandol*

### Organometallics of the f-Elements

11. bis 22. September 1978 Urbino/Italien

Die Durchführung dieser Tagung erfolgt durch das «Nato Advanced Study Institute».

Auskünfte:

*Prof. R. Dieter Fischer, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Martin Luther King Platz 6, D-2000 Hamburg 13*

### Mechanistische und synthetische Aspekte der organischen Chemie

5. bis 7. Oktober 1978 Bad Nauheim/BRD

Vortragstagung der Arbeitsgemeinschaft «Organische Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker.

Das Programm und die Anmeldeunterlagen erhalten Sie bei der: *GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 90 04 40, D-6000 Frankfurt 90*

### ACHEMA 79

17. bis 23. Juni 1979 Frankfurt/Main

Erste Informationen über die *19. Ausstellungs-Tagung für chemisches Apparatewesen* und das *Europäische Treffen für Chemische Technik* können angefordert werden bei der:

*DECHEMA, Postfach 97 01 46, D-6000 Frankfurt/Main 97*

### International Conference on Phosphorus Chemistry

17. bis 21. September 1979 Halle (Saale)/DDR

Die Durchführung dieser IUPAC-Tagung obliegt der Akademie der Wissenschaften und der Chemischen Gesellschaft der DDR. Das erste Rundschreiben für Vortragmeldungen und allgemeine Informationen kann angefordert werden bei:

*Prof. Dr. K. Issleib, ML-Universität, Sektion Chemie (ICPC '79), Weinbergweg 16, DDR-402 Halle/Saale*

## Buchbesprechungen

### Römpps Chemie-Lexikon

Von *O.-A. Neumüller*. Band 6: T–Z, Formelregister. Frankh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1977. 7. Auflage. 660 Seiten. 135 Abbildungen.

Mit diesem Band ist die 7. Auflage des bekannten Chemie-Lexikons abgeschlossen. Der Verlag kündigt für 1978 bereits den

ersten Band der 8. Auflage an. – Wie in den vorhergehenden Bänden (Band 1, 1972) enthält auch der vorliegende völlig neue und vollständig umgearbeitete Stichwörter, wobei hervorzuheben ist, dass die Literaturzitate sehr sorgfältig ausgewählt sind und damit auch besondere Dienste erweisen. Der Band enthält zusätzliche Hilfen: Ein Summenformelregister aller behandelten anorganischen, metallorganischen und organischen Verbindungen, ein englisch/deutsches und ein französisch/deutsches Wörterbuch. Diese Wörterbücher werden jeweils in der Fremdsprache eingeleitet. – Insgesamt sind in Band 1–6 28000 Text-Stichwörter und 7850 Verweisungen zu finden, zahlreiche englische und französische Begriffe machen den «Römpp» zum umfassenden Nachschlagewerk und zur optimalen Informationsquelle. *M. Lüthi*

### Reactivity and Structure

Concepts in Organic Chemistry. Vol. 3: d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur. By *H. Kwart* and *K. G. King*. VIII + 220 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Bound DM 86.–.

Mit diesem Buch wird versucht, die umfangreiche Literatur über die Chemie Si-, P- sowie S-haltiger Verbindungen in einen neuen inneren Zusammenhang zu stellen. Ein solcher Versuch entspricht zweifellos einem vielseitigen Bedürfnis. Als ordnendes Kriterium dient die modellgebundene Frage nach dem Ausmass der d-Orbital-Beteiligung. Eine solche Fragestellung hätte Anlass zu einer vergleichenden Methodenkritik häufig verwendeter Orbitalmodelle geben können. Sie ist aber kaum als Ordnungskriterium für das experimentelle Datenmaterial geeignet, denn es ist müssig, Evidenz für oder gegen physikalisch nicht-beobachtbare Grössen zu diskutieren. Mit fortschreitender Lektüre wird denn auch klar, dass diese Fragestellung rasch an Bedeutung verliert und allmählich einer rein phänomenologischen Betrachtungsweise weicht. Trotzdem wird dieses Buch für den nicht nur an der Chemie, sondern auch an der theoretischen Behandlung solcher Verbindungsklassen interessierten Leser eine wertvolle Informationsquelle darstellen. In dieser Hinsicht sind besonders die zahlreichen, tabellarischen Literaturzusammenfassungen nützlich. Die Autoren rapportieren in knapper Form, gehen selten über Betrachtungen und Schlussfolgerungen der Original-literatur hinaus und enthalten sich weitgehend einer kritischen, übergeordneten Schau. Dieses Buch ist damit zu einem Zeit-spiegel geworden, der die Fülle von experimentellen Befunden sowie die Vielfalt, aber auch Widersprüchlichkeit der theoretischen Deutungsversuche der letzten zwei Jahrzehnte dokumentiert. Wer hofft, darin ein Destillat modellmässig gültiger Betrachtungsweisen zu finden, wird enttäuscht. *K. Müller*

### Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie

Deutsche Ausgabe. Herausgegeben vom Deutschen Zentralausschuss für Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1977. Band 2, Gruppe 6: Handbuch der Symbole und der Terminologie physikochemischer Grössen und Einheiten. Preis: DM 38.–.

Es handelt sich um eine weitere Lieferung zu dem in Ringbuchform herausgegebenen Werk der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC), welches in *Chimia 31* (1977) auf Seite 122 besprochen worden ist. *Redaktion*

### Kennen Sie Beilstein?

Erläuterungen zu Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie Beilstein-Institut, Frankfurt/Main. 36 Seiten, broschiert. Springer-Verlag, 1978.

Dieser nützliche Leitfaden zum bekannten «Beilstein» kann kostenlos beim Springer-Verlag KG, Heidelbergerplatz 3, D-1000 Berlin 33, bezogen werden. Er enthält vier Abschnitte: Fragen zum Beilstein – Wie sucht und findet man Verbindungen im Beilstein – Zur Historie des Beilsteins – Literatur über den Beilstein. Die Broschüre ist auch in englischer und japanischer Sprache erhältlich. *Redaktion*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Die IG liefert Ihnen ISCO-Geräte für die Säulenchromatographie und Elektrophorese

Dieses ungewöhnlich vielseitige System in weltweit bekannter Qualität zu günstigen Preisen besteht aus der Trennsäule und folgenden Bausteinen:

#### ISCO Fraktionensammler «Golden Retriever»

mit einer besonders hohen Kapazität bis zu 380 Reagenzglasern von 13 mm Durchmesser. Der vollautomatisch arbeitende Fraktionensammler verteilt nach Zeit, Tropfen, Volumen und mittels Delaytimer in Verbindung mit Monitor UA 5 und Peak Detektor auch exakt nach Peaks. In allen Fällen erfolgt automatische Anzeige von Betriebsart und Betriebszustand in Wort und Zahl.

#### ISCO UV-VIS-Monitor UA 5

Mit diesem Präzisions-Monitor steht ein modernes, sehr vielseitiges Messgerät für die photometrische Durchfluss-Analyse bei verschiedenen Trennverfahren zur Verfügung. Ausser für die Säulenchromatographie und Elektrophorese z. B. für die Gradiententrennung bei der Zentrifugation und mit Scanner für Trennungen in Gelröhrchen.

Der ISCO-Monitor UA 5 ist ein Zweistrahl-Durchflussphotometer für Extinktion und Transmission mit Peak Detektor. Mittels Multiplexer für 2-Wellenlängenbetrieb an einer oder zwei Trennsäulen geeignet.

8 Messbereiche für Extinktion von 0-0.01 bis 0-2.0 E.

Hohe Empfindlichkeit, max. 0.00015  $\Delta E$  ablesbar. Ausgezeichnete Stabilität im Wellenlängenbereich von 254 nm bis 660 nm. Messmöglichkeit bei 13 Wellenlängen.

#### ISCO Präzisions-Dosierpumpe

Mit 6 Dosierbereichen von 1,5 ml/h bis

2500 ml/h. Der Einzelbereich ist jeweils kontinuierlich einstellbar zwischen 0 und 100%. Die Pumpe wird vom Fraktioniersystem automatisch gesteuert (Maximaldruck von 3.5 bar).

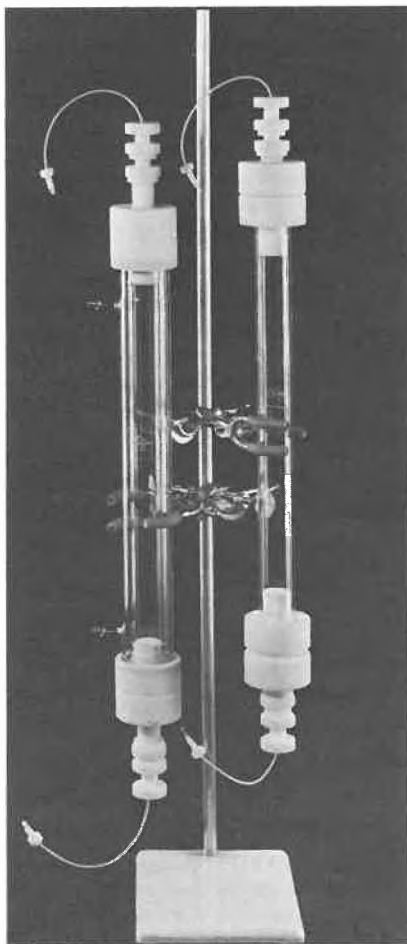
#### Sonderzubehör

ISCO - Gradientenpumpe «Dialagrad», ISCO Digital-Integrator 950 und ISCO Spezial-Kühltruhe.

Verlangen Sie die Unterlagen unter anderem auch die Preislisten mit den neuen Preissenkungen durch **Leserdienst 18**

### Chromatographiesäulen mit Präzisionsbohrung bis 55 bar

Die Säulen sind druckfest und lassen sich für alle Substanzen verwenden, welche Borosilikatglas und PTFE nicht angreifen. Neu im Programm sind die analytischen Säulen mit 2 mm Durchmesser, belastbar bis 53 bar. Weitere analytische Säulen haben Bohrungen von 4, 10 und 15 mm. Die präparativen Säulen haben Durchmesser von 25, 38 und 63 mm.



Das Konstruktionsprinzip erlaubt die Einstellbarkeit einer jeden Betthöhe und eines jeden Bettvolumens, bei verstellbaren Teilen ist die Nachregulierung auch während des Laufes möglich.

Das zweckmässige Zubehör gestattet den Einbau in vorhandene Systeme mit vielen Variationsmöglichkeiten. **Leserdienst 19**

### Müller + Krempel AG wieder in Zürich

Im Jahre 1966 wurde die Firma Müller + Krempel AG vom Limmatplatz in Zürich in neue Gebäulichkeiten auf die grüne Wiese nach Bülach verlegt. Nach gut 10 Jahren nun ist sie wieder in die Stadt Zürich zurückgekehrt. Nachdem nämlich im vergangenen Herbst das Aktienkapital der Firma Ernst Kunz AG, Zürich, übernommen wurde, ist in der Zwischenzeit die Integration dieser Firma so weit gediehen, dass M + K zu Beginn dieses Jahres der Kundschaft eine neue Filiale Müller + Krempel AG, Zürich, vorstellen konnte. Mit dem Standort Universitätstrasse 33 liegt sie mitten im Hochschul- und Spitalquartier. Die bisherige Glasbläserei wird weitergeführt, ebenso das Sortiment der Firma Kunz. Zusätzlich verkauft dieses Geschäft das ganze M + K Angebot, d.h. Flaconnagen, Laborartikel, Laborapparate, Arzt- und Spitalbedarf sowie Schulbedarf für den naturwissenschaftlichen Unterricht.

Neben dem Hauptsitz Bülach verfügt M + K nun über Verkaufsgeschäfte in Bern, Genf-Carouge und Zürich.

**Leserdienst 24**

### Zier AG nun mit eigenem Programm in der Schweiz

Nachdem am 1. Februar 1978 die Zusammenarbeit zwischen den Firmen Zier AG, Kloten und Hager und Elsässer, Stuttgart, beendet wurde, bietet Zier eine breite Palette in der Schweiz gefertigter Anlagen an:

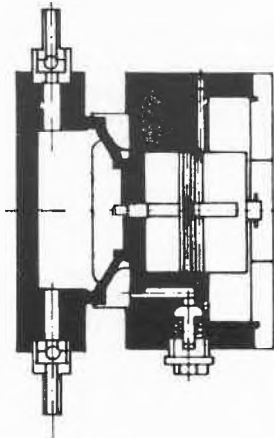
- Frischwasseraufbereitungsanlagen
- Filteranlagen
- Enthärtungsanlagen
- Vollentsalzungsanlagen
- Entgasungsanlagen
- Anlagen auf dem Prinzip der Umkehrosmose
- Abwasseraufbereitungsanlagen
- Ionenaustauscher
- Kreislaufanlagen in handbetriebener, automatischer und kontinuierlicher Technik.

Wie bis anhin wird der Service- und Reparaturdienst durch Mitarbeiter der Firma Zier durchgeführt. **Leserdienst 25**

### Membran-Dosierpumpe für hohe Unter- und Überdrücke

Bei dieser neuentwickelten Membran-Dosierpumpe wird die Membran kombiniert mechanisch/hydraulisch angetrieben. Während des Druckhubes erfolgt die Membransteuerung rein hydraulisch durch einen in der Hublänge verstellbaren Kolben, während des Saughubes jedoch über eine mechanisch eingekuppelte Zugstange, die während des Druckhubes lose mitgeführt wurde.

Am Ende des Saughubes wird die Hydraulikleckage durch eine nach dem Unterdruckprinzip arbeitende Nachströme-Einrichtung ergänzt.



Vorteil dieser Dosierpumpe: die mechanische Membran-Betätigung während des Saughubes bewirkt eine hohe Betriebssicherheit bis zu höchsten Unterdrücken auf der Saugseite. Die Membranpumpenköpfe sind in Kunststoffen, rostfreiem Stahl und Sonderstählen erhältlich. Der Leistungsbe- reich geht von 0 : 4,5 m<sup>3</sup>/h gegen Drücke bis zu 50 bar, pro Pumpenkopf.

Leserdienst 21

### Neues aus der Elektrochemie

Princeton Applied Research bietet für die polarographische Analyse von Metallen, organischen Substanzen und Anionen ein neues Elektroden-system mit erheblich verbesserter Empfindlichkeit an. Das neue Modell 303 «Static Mercury Drop Module» senkt die Nachweisgrenzen, um mindestens eine Größenordnung, gegenüber den konventionellen Elektroden.

Analysen können jetzt mit wesentlich grösseren und stabileren Quecksilbertropfen, sowohl an der tropfenden Elektrode, als auch am hängenden Tropfen durchgeführt werden. Da die Formierung eines neuen Tropfens nur sehr kurz dauert (ab 50 ms), ist auch die Arbeit mit sehr schnellen Rampen gewährleistet.

Für die Wahl der Betriebsart sind keine weiteren Manipulationen, als die Betätigung eines einzigen Umschalters notwendig.



Die Lieferung erfolgt komplett mit Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode in einem Stativ eingebaut und ergänzt mit dem üblichen Zubehör. Leserdienst 22

### Strömungsmechanischer Kleinschalldämpfer

Aufgrund von systematischen Untersuchungen wurde bei der Entwicklung eines neuen Kleinschalldämpfers versucht, insofern neue Wege zu beschreiten, als die Strömungsgeschwindigkeit teilweise zur Bremsung des Luftstrahles verwendet wird. Nachdem die Strömungsgeschwindigkeit auf diese Weise reduziert ist, kann ein recht grobfaseriger Körper zur Laminarisierung der Strömung nachgeschaltet werden.

Die schalldämpfende Wirkung dieses Gerätes ist in verschiedenen Messungen festgestellt.

Das Gerät wird mit verschiedenen Anschlussgewinden gefertigt und ist daher für ein direktes Anbauen an Ventile geeignet. Weil es aufgrund einer einfachen Herstellung preisgünstig ist, können auch untergeordnete, aber doch lästige Abluftstellen damit ausgerüstet werden.

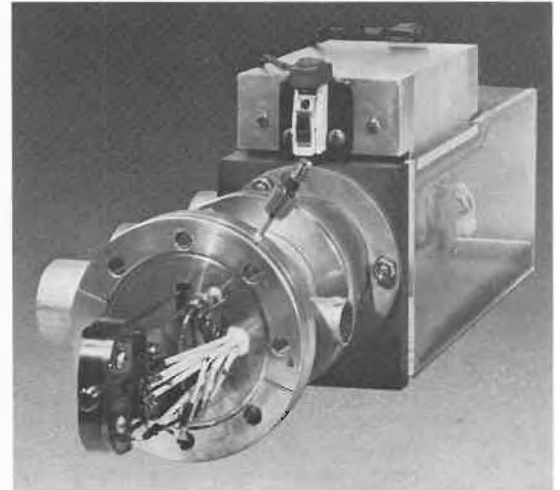
Neuerdings sind auch Schalldämpfer mit einstellbarer Abluftdrossel lieferbar (siehe Abbildung).



Der ausführliche Prospekt «Schalldämpfer» zeigt konkrete Lösungsmöglichkeiten der Schalldämpfung und Abluftreinigung im Bereich von druckluftbetriebenen Maschinen und Anlagen. Leserdienst 23

### Finnigan LC/MS Interface

Finnigan stellt das erste kommerziell erhältliche Flüssigchromatograph/Massenspektrometer-Interface her. Diese durchbrechende Technik erlaubt die massen-



spektrometrische Bestimmung von Proben, die schwierig oder gar unmöglich via GC/MS zu analysieren sind.

Das LC/MS-Interface besteht aus einem sich kontinuierlich bewegenden Kapton- oder Stahlband, einem Infrarotheizer und zwei Vakuumschleusensystemen mit Pumpen. Die Probe wird mittels einem Flashheizer kurzzeitig erhitzt, sodass sie ohne Zersetzung in die Ionenquelle des Massenspektrometers verdampft.

Das Eluat des Flüssigchromatographen gelangt direkt auf das Band. Das Lösungsmittel verdampft unter dem Infrarotheizer und wird in den beiden Vakuumschleusen abgepumpt. Weniger als 10<sup>-7</sup> g/s des Lösungsmittels gelangen somit in das Massenspektrometer. Im Massenspektrometer-Manifold wird das Band über den Flash-Verdampfer direkt zur Ionenquelle geführt. Das Band bewegt sich anschliessend durch einen Reinigungsheizer, um eventuell verbliebene Rückstände der Probe vollkommen zu entfernen. Leserdienst 20

### Neue Firmenschriften

#### Neuer Fluka-Katalog

Die Ausgabe 1978 des *Fluka*-Reagenzienkataloges ist soeben erschienen. Das umfangreiche Nachschlagewerk gibt Auskunft über rund 10000 Chemikalien und ist seit der letzten Auflage um einige interessante Neuerungen erweitert worden. Neue organische Reagenzien sind jetzt von wertvollen Literaturhinweisen begleitet. Das Angebot an quaternären Ammoniumverbindungen ist erweitert worden und unter dem Titel «Naked» Anions in einer Sonderliste zusammengefasst; eine Tabelle der Löslichkeiten der 8 bedeutendsten Salze in 32 Lösungsmitteln ist mitenthalten. Silylierungsmittel für die Gaschromatographie

und Chemikalien für die Elektronenmikroskopie sind ebenfalls in einem Sonderteil aufgeführt, eine hilfreiche Ergänzung für den Organiker bietet auch die Übersicht über die angebotenen Schutzgruppen-Reagenzien.

Biochemikalien, anorganische Reagenzien und hochreine Lösungsmittel werden nach besonderen Kriterien geprüft, die entsprechenden Spezifikationen sind in diesem Katalog ebenfalls enthalten.

Zahlreiche Programmerweiterungen unter anderem Gastrointestinale Peptidhormone, neue Schutzgruppen-Reagenzien für die

Peptidsynthese, Kronenaether und organische Siliciumverbindungen machen den Katalog wohl zum vielseitigsten und umfassendsten auf dem Gebiete der Laborchemikalien. **Leserdienst 34**

### Neuer Katalog über Mantel-Thermoelemente

Bekanntlich weisen die Mantel-Thermoelemente eine Menge mechanischer und messtechnischer Vorteile gegenüber konventionellen Thermoelementen auf. Dar-

über hinaus haben sie der Thermometrie völlig neue Wege zur Lösung von Messaufgaben eröffnet, die mit früheren Bauarten nur schwer und unzulänglich lösbar waren, beispielsweise im Kernkraftwerkbau, in der Technik der Gross-Chemie und auf vielen anderen Gebieten.

Im vorliegenden Katalog T 5, der von W. C. Heraeus neu herausgegeben wurde, sind die Konstruktionsmerkmale beschrieben, ferner die Anschlussmöglichkeiten sowie die verschiedensten Ausführungsformen. Interessenten erhalten den Katalog kostenlos mit: **Leserdienst 35**

## Berichte, Informationen

### 10. Jahrestagung des Institutes Castolin + Eutectic

Im Rahmen des 10. Jahrestages seiner Gründung hat das Institut Castolin + Eutectic am 5. April 1978 eine wissenschaftliche Tagung in der Aula der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Lausanne (EPFL) durchgeführt. Daran haben mehr als 300 Persönlichkeiten aus der Schweizer Industrie und gegen 120 Sachverständige aus der ganzen Welt teilgenommen.

Das Kolloquium, das von Herrn Generaldirektor Dr. M. C. Vuilleumier, Ingenieur EPFL, geleitet wurde, bezog sich auf die Darstellung der neuesten heute anwendbaren Methoden zur Erhaltung der Mineralvorkommen sowie der sparsamen Verwendung der Energie und ihrer Vorräte. Jedes Jahr wirft die Industrie abgenützte Maschinenteile und Werkzeuge, im Werte von Milliarden von Franken, weg. Der grösste Teil dieses Materials hätte aber weiter verwendet werden können, wenn es repariert oder vorsorglich unterhalten worden wäre.

Sowohl die theoretischen Belangen der Probleme im Zusammenhang mit der Abnutzung als auch 4 praktische Anwendungsfälle sind in ganz verschiedenen Bereichen

wie der Giesserei, der Zementindustrie, der Steinbrüche und der Eisenbahnen dargestellt worden. Die Zukunftsaussichten der Automatisierung der Verfahren zur Abklärung der mit dem Unterhalt zusammenhängenden Fragen sind ebenfalls erörtert worden.

Das Institut Castolin + Eutectic, das von Herrn Professor Dr. h. c. Wassermann, dem heutigen Ehrenpräsidenten, gegründet wurde, erreicht durch seine Technik auf dem Gebiet des Schweissens und der Oberflächenbehandlung eine längere Verwendung von Industriematerial. Auf diese Weise trägt das Institut wesentlich zum Kampf um die Erhaltung der Rohstoffe bei, was heute von entscheidender Bedeutung ist. Die entwickelten Technologien erlauben so der Industrie, ihre Produktionskosten zu senken und die Verschwendung zu bekämpfen.

### HP-Ausbildungszentren in Schlieren

Ein Produkt ist nur so gut wie seine Unterstützung durch den Hersteller. Diese Feststellung trifft wohl nirgends so sehr den berühmten Nagel auf den Kopf wie in der Computerbranche.

Hewlett-Packard (Schweiz) AG in Schlieren

eröffnete in den letzten Wochen ein neues Technisches Informations- und Schulungszentrum mit folgenden Zielsetzungen:

*Ausbildung* von HP-Systembenutzern in Theorie und Praxis  
*Intensiv-Training* von OEM-Kunden  
*Technischer Konsultationsdienst* für  
 – Optimalen Systemeinsatz  
 – Konzeption von Applikationsprogrammen  
 – Allgemeine Software-Fragen  
*Kunden-Programmtest*  
*Computerzeit über Telefon* für Programmentwicklung und Programmtest  
*Knotenpunkt für Computer-Netzwerke* zu Testzwecken  
*Vorführung von Systemen*

Ein weiterer Umstand für eine effektive Verbesserung der Kundenunterstützung ist die Einrichtung einer System-Support-Gruppe am europäischen Hauptsitz in Genf. Mit dieser Gruppe, die sich aus erfahrenen Systemspezialisten aus den HP-Fabriken und weltweiten Verkaufsorganisationen zusammensetzt, besteht eine sehr enge Zusammenarbeit. Damit steht das Potential an Software- und Applikationserfahrung allen Anwendern vollumfänglich zur Verfügung.

## Chemie-Wirtschaft

### Geschäftsbericht 1976/77 der Reichhold Chemie AG

Die Reichhold Chemie AG in Hausen bei Brugg – Muttergesellschaft der europäischen Reichhold-Unternehmen – legt den Bericht über das Geschäftsjahr 1976/77, abgeschlossen auf den 30. 9. 1977, vor.

Das Unternehmen in Hausen erhöhte den wertmässigen Umsatz um 47% und den mengenmässigen Ausstoss um 28% gegenüber der vorangegangenen Periode. Die Preise waren auf der ganzen Linie rückläufig, insbesondere im Export, wo aus naheliegenden Gründen der starke Schweizerfranken auf das Preisniveau drückte. Die grössten Verkaufssteigerungen wurden

in den umliegenden Ländern der EG und im Ostblock erzielt. Das gesamte Exportvolumen konnte demnach gegenüber dem Vorjahr mehr als verdoppelt werden (+ 106%) und betrug 57% des Gesamtumsatzes – während das Schweizergeschäft bei ruhigem Verlauf aber unter starkem ausländischem Konkurrenzdruck um 3,7% zunahm.

Dank der guten Auftragslage konnten die technischen Kapazitäten voll ausgelastet werden, und erstmals seit mehreren Jahren stieg auch die Zahl der Mitarbeiter wieder an, nämlich von 155 auf 170. In erster Linie musste der Fabrikationsbetrieb personell ausgebaut werden, aber auch die technische

Beratung und der Verkauf wurden verstärkt, was sich in einer gesteigerten Verkaufsleistung niederschlug.

Für die Reichhold-Unternehmen in der Bundesrepublik, in Österreich und in der Schweiz wird in Hausen ein konsolidierter Abschluss erstellt. Die Gruppe, welche rund 1000 Mitarbeiter beschäftigt, erzielte im vergangenen Geschäftsjahr einen Umsatz von rund SFr. 200 Mio. (+ 12% gegenüber dem Vorjahr). Sie durchlief in den vorangegangenen Jahren eine starke Expansionsphase, ein Trend, von dem erwartet wird, dass er trotz mangelnder wirtschaftlicher Impulse auch in Zukunft anhalten dürfte.

Der Generalversammlung der Chemie AG ist ein Gewinn von rund 11 Mio. Franken zuzufügen. Dieses Ergebnis ist besser, als es unter den gegebenen Bedingungen, unter Berücksichtigung der Verwaltungskosten und der zuzurechnenden ausserordentlichen Verluste aus dem Verkauf von Aktienmehrheiten der Plüss-Stauffer AG liegt in der Bilanz der Chemicals in der Abteilung für die Fabrikation von Kunststoffen und Kunstfasernumsatz

### Die Von Revisionsrat beantragte Dividende

An seiner Sitzung am 23. Mai 1978 hat der Verwaltungsrat den Abschluss der Bilanz genehmigt. Nach zwei Jahren hat sich ein positives Geschäftsergebnis erwirtschaftet. Die Rechnungsergebnisse sind:

Umsatzerlös von 467,6 (Vorjahr 501,6) Mio. Franken mit einem Verlust von 73 190 (Vorjahr 32 614) Franken ab, nach Abschreibungen von 19,1 (Vorjahr 21,0) Mio. Franken. Zum Ausgleich der Erfolgsrechnung sind stille Reserven aufgelöst worden.

Als Resultat der konsequent weitergeführten Restrukturierungs- und Kostensenkungsmassnahmen konnte nach Betriebsverlusten von 42,8 (1975) und 25,5 (1976) Mio. Franken das negative Betriebsergebnis 1977 auf 9,5 Mio. Franken reduziert werden.

Der Verwaltungsrat sieht sich in Anbetracht dieser Situation gezwungen, der auf den 23. Mai 1978 nach Bern einzuberufenden ordentlichen Generalversammlung nochmals zu beantragen, auf die Ausschüttung einer Dividende zu verzichten.

Der Umsatzrückgang von 6,8 Prozent auf 467,6 Mio. Franken resultiert in erster Linie aus der im Vorjahr beschlossenen Aufgabe verschiedener Produktionsbereiche in den Departementen Stahlprodukte und Maschinen und widerspiegelt den markanten Preiszerfall im Stahlbereich.

Im Geschäftsjahr 1977 belief sich der Auftragseingang auf 450,0 Mio. Franken gegenüber 443,0 Mio. Franken in der Vorjahresperiode.

### Bericht über die Generalversammlung und das Jahresergebnis 1977 bei Plüss-Stauffer AG, Oftringen

Die Aktionäre der Plüss-Stauffer AG haben den 74. Geschäftsbericht und die Bilanz für 1977 an der Generalversammlung vom 28. 2. 78 genehmigt. Die Erfolgsrechnung schliesst – inklusive des Vortrages von Fr. 74 368.– aus dem Jahre 1976 – mit einem

### Ergebnis 1977 bei BASF

	1977 (vorläufig)	1976	Veränderung
	23 181	23 157	+ 0,1 %
	21 150	20 983	+ 0,8 %
(2)	1 109	1 406	- 21,1 %
(3)	1 655	1 541	+ 7,4 %
	113 798	112 686	+ 1,0 %
	9 632	9 798	- 1,7 %
	4 386	4 510	- 2,8 %
	5 246	5 288	- 0,8 %
	677	823	- 17,8 %
(4)	833	691	+ 20,5 %
(5)	2 344	2 263	+ 3,6 %
	52 932	52 962	- 0,1 %

(4) enthält Löhne und Gehälter sowie soziale Abgaben

(5) jeweils am Ende der Periode

Steuern, vor An-

kommen Ertrag

### BASF Aktiengesellschaft

Bei höherem Mengenabsatz war die Umsatzentwicklung infolge abnehmender Verkaufspreise und verschlechterter Exporterlöse rückläufig. Nur das 1. Quartal brachte noch einen Umsatzzuwachs. Im weiteren Verlauf des Jahres konnte der Umsatz des Vorjahres nicht mehr erreicht werden. Der Erlösrückgang, höhere Währungsverluste und steigende Personalaufwendungen führten zu einer Ergebnisverschlechterung, die durch niedrigere Rohstoffkosten und ein verbessertes Beteiligungsergebnis nicht ausgeglichen werden konnten.

Am Jahresende lag die Kapazitätsauslastung unter der des Vorjahres. Die Investitionen in Sachanlagen wurden planmässig fortgeführt. Der bisherige Verlauf des Jahres 1978 lässt noch keine Tendenzwende erkennen.

Das Jahr 1977 ist enttäuschend verlaufen. Ein Umsatzzuwachs ergab sich nur im 1. Halbjahr. Im 2. Halbjahr konnte der Umsatz des Vorjahres nicht erreicht werden. Das Ergebnis hat sich im Verlauf des Jahres erheblich verschlechtert und liegt deutlich unter dem des Vorjahres. Hierbei hat sich insbesondere die unbefriedigende Geschäftsentwicklung bei Standard-Kunststoffen und im Raffinerie-Sektor ausgewirkt. Das Inlandgeschäft war ausserdem von rückläufigen Preisen und Exporterlösen betroffen. Das Ergebnis unserer ausländischen Produktionen zeigt einen geringeren Rückgang. Infolge der Abschwächung ausländischer Währungen ergaben sich höhere Währungsverluste. Die Investitionen liegen über denen des Vorjahres.

verfügbaren Gewinn von Fr. 4054 592.– ab (Vorjahr Fr. 4074 368.–). Dem Vorschlag des Verwaltungsrates wurde zugestimmt und beschlossen, für 1977 eine unveränderte Dividende von Fr. 250.– je Aktie auszuschütten. Fr. 3 000 000.– (Vorjahr Fr. 3 500 000.–) wurden der Reserve für Auslands-Engagements zugeführt und der Rest von Fr. 554 592.– als Gewinnvortrag auf neue Rechnung übernommen.

Der Umsatz im Schweizergeschäft blieb mit 341 Mio. gegenüber 340 Mio. für 1976 praktisch unverändert. Der konsolidierte Konzernumsatz ging leicht zurück (um -1,2%) von 757 Mio. auf 747 Mio. Franken. Zu den Vorjahres-Wechselkursen gerechnet, hätte der Konzernumsatz 790 Mio. Franken (+4,4%) betragen. Die Plüss-Stauffer AG in Oftringen ist angesichts der

allgemeinen Wirtschaftslage sowohl mit dem für 1977 erzielten Ergebnis als auch mit dem Umsatz zufrieden.

Per 31. 12. 77 beschäftigte der Plüss-Stauffer Konzern 2596 Mitarbeiter (1976 = 2591). Die USA-Gesellschaften sind seit dem 1. Januar in der neu gegründeten Plüss-Stauffer Industries Corp. in Proctor/Vermont zusammengefasst.

An der Generalversammlung hat Willy Kaiser (Olten) seine Demission als Generaldirektor auf Ende April 1978 eingereicht. Er bleibt Mitglied und Vizepräsident des Verwaltungsrates. Als Delegierter wurde Gustav Adolf Baumann (Oftringen) und als neue Mitglieder des Verwaltungsrates die Herren Max André Schachenmann (Proctor/Vermont USA) und Heinz Straub (Zofingen) gewählt.

# Forschung, Wissenschaft

## Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie \*

Ernst Schumacher \*\*

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bern

### Abstract

A world-wide renaissance of interest in photochemical processes with visible light is gaining momentum. It is stimulated by the prospects of achieving storage of solar energy in chemical compounds whose usable energy density, life-time and economics is by far superior to storage of heat. A realistic maximum storage efficiency of the total incident radiation power of  $\lesssim 16\%$  can be expected. This is about 20 to 100 times better than the production of wood or cane-sugar per equally irradiated surface. However, the processes to be designed, must meet stringent economical boundary conditions because of the small average power density of the sun's radiation. Only a sophisticated solution will be acceptable. The present status and future activities in this field are discussed.

### Einleitung

In der Diskussion über die Energieversorgung spielen «alternative» Energiequellen seit einiger Zeit eine erhebliche Rolle. Wir wissen, dass die Erdöl- und Erdgasvorräte bei gleichbleibendem Verbrauch und Verbrauchswachstum in einem Vierteljahrhundert erschöpft sein werden. Die Kohlevorräte sind zwar erheblich grösser, aber in etwa 200 Jahren ebenfalls verbraucht. Beide fossilen Energieträger erzeugen bei der Verbrennung Immissionen in die Atmosphäre, welche nachgewiesenermassen schädlich sind:  $\text{CO}_2$  (Klimaveränderung),  $\text{SO}_2$  (Pflanzenschädigung), Staub (Klimaveränderung, cancerogen). Während sich die Bevölkerung bisher kaum für die Energieversorgung interessierte, ist bei der Nutzung der Kernspaltungsenergie in den freien Demokratien eine Kontroverse weltweiten Ausmasses entstanden. Ihre Ursachen sind komplexer Natur und in vielen Aspekten nicht rational fassbar. Eine Komponente mag der Wunsch nach «natürlicheren» Lebensumständen sein. Die Sonne, welche die Nahrungskette der ganzen Biosphäre antreibt, scheint sich – so hofft man – als natürlicher Energiespender auch für die weiteren Bedürfnisse der menschlichen Gesellschaft anzubieten: Heizung, Warmwasser, industrielle Energie, Transport, Recyclisierung von Rohstoffen, Umweltschutz.

In Äquator-nahen Gegenden hat man schon seit langem von der Sonnenwärme Gebrauch gemacht: Salz-

gewinnung, Wasserdestillation, Warmwasser-Erzeugung, Wärmespeicherung zum Ausgleich der Nachttemperatur in Häusern. Bei gemässigtem Klima und in den polnahen oder hochgelegenen Gebieten ist die Heizung der Häuser in zivilisierten Gegenden der weitaus grösste Energiekonsument (Schweiz: 80% für Heizung und Warmwasser). In südlicheren Ländern ist die Hauskühlung im Sommer etwa ebenso aufwendig. Es liegt deshalb nahe, für diese beiden Bedürfnisse die Sonnenstrahlungsleistung heranzuziehen. Für die Hauskühlung sind die Randbedingungen optimal, da hohe Leistung anfällt, wenn sie gebraucht wird, für die Hausheizung sind sie offensichtlich gerade gegenphasig. Bei kalter Aussentemperatur und bedecktem Himmel, eine oft langdauernde Wettersituation im Winterhalbjahr, kann auch in gut isolierten Häusern ein angenehmes Klima nicht ohne Heizung aufrechterhalten werden. Die dazu notwendige Wärme könnte einem im Sommerhalbjahr aufgeladenen Speicher entnommen werden. Denkt man an Wärmekapazitäts- oder Latentwärmespeicher, im ersten Fall an einen Wassertank, im zweiten z. B. an einen Behälter mit einem Salzhydrat, so ist man mit der Lage konfrontiert, dass man Wärme prinzipiell nicht ohne Verluste aufbewahren kann und dass bei kleinem Temperaturunterschied grosse Volumina nötig sind. Die in den Kernbewegungen der Materie speicherbare Energie – mittleres bis fernes Infrarot – ergibt unter ökonomisch tragbaren Bedingungen nur eine bescheidene Energiedichte des Speichers (Grössenordnung 100 kcal/Liter). Viel höhere Energiedichten sind in der Bewegung der Elektronen speicherbar. Das Spektrum der Sonnenstrahlung auf dem Erdboden reicht vom fernen Infrarot bis ins nahe Ultraviolett. Etwa die Hälfte der Strahlungsleistung fällt in den sichtbaren Bereich, in dem sich photochemische Prozesse, also Änderungen der Elektronenbewegungen, erzwingen lassen. Unser Sehvermögen und die pflanzliche Photosynthese sind Manifestationen solcher Vorgänge.

Es hat seit den dreissiger Jahren immer einige Photochemiker gegeben, die sich mit der Erzeugung energiereicher Stoffe durch Sonnenstrahlung beschäftigten, wohl am nachhaltigsten Farrington Daniels, dessen 1964 erschienenes Buch: "Direct Use of the Sun's Energy" seit 1974 zum Bestseller geworden ist. Bisher ist es hoffnungslos, Sonnenleistung in Konkurrenz zu ölthermischer Leistung verkaufen zu können. Dies

\* Nach Vorträgen (Chemische Gesellschaft Basel 20.5.76, Physik-Kolloquium ETH-Z 24.11.76, Naturforschende Gesellschaft Thun 8.2.77) und einem Bericht an das Eidgenössische Amt für Energiewirtschaft (Oktober 1977).

\*\* Prof. Dr. E. Schumacher, Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Freie Strasse 3, CH-3000 Bern 9

wird sich ändern. Die wissenschaftliche Problematik, mit sichtbarem Licht gute chemische Speicher aufzubauen, ist aber derart faszinierend, dass seit etwa vier Jahren eine weltweite Aktivität mit rasch zunehmendem Impuls eingesetzt hat. Darüber soll im folgenden berichtet werden.

## 1. Grundsätzliche Überlegungen zur photochemischen Speicherung der Sonnenenergie

### 1.0 Charakterisierung der Prozesse

*Chemische Energieträger*, z. B. Benzin, Wasserstoff, Trinitrotoluol besitzen eine Volumen- oder Massenspeicherdichte für *Exergie* [1] von etwa 10 kWh/l oder 12–14 kWh/kg, vgl. *Tabelle 1*. Dies ist etwa 5000mal mehr als die potentielle Energiedichte eines Stausees von 1000 m Nutzhöhe [2]. Es ist demnach bequem möglich, grosse Energievorräte chemisch zu lagern oder für dezentrale und mobile Verbraucher in kleinen Speichern genügende Reserven bereitzustellen. Die Exergie chemischer Energieträger wird selten direkt genutzt (Batterien, Brennstoffzellen), da die dazu notwendigen reaktionskinetischen und verfahrenstechnischen Voraussetzungen merkwürdigerweise noch immer ungenügend erforscht und beherrscht werden.

*Tabelle 1*: Exergie- und Wärmeinhalt chemischer Energieträger bei vollständiger Verbrennung mit Sauerstoff [3]

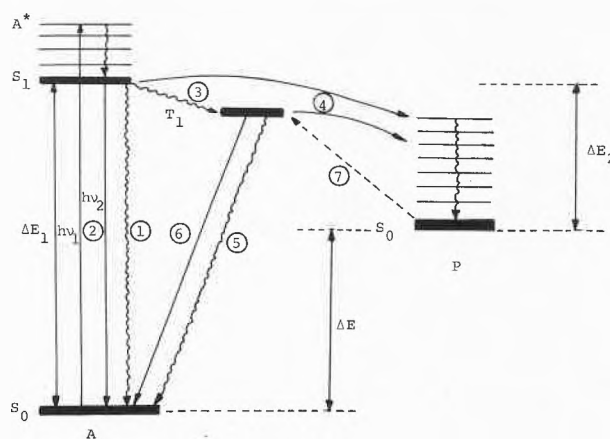
Substanz	Formel	Exergie [kWh/kg]	Wärme [Mcal/kg]	Exergie/ Wärme
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	33.0	34.2	0.83
Aluminium-tris-tetrahydridoborat	Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	21.8	19.7	0.95
Methan	CH <sub>4</sub>	14.2	13.3	0.92
Isooctan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	12.9	11.5	0.96
cyclo-Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	12.3	11.0	0.97
Äthanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	8.00	7.09	0.97
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	6.10	5.40	0.97
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	5.54	5.38	0.89
Schwefelkohlenstoff	CS <sub>2</sub>	3.86	3.38	0.98

(1 kWh = 0.86 Mcal)

Nach *Tabelle 1* ist etwa 95% der bei vollständiger Verbrennung freisetzbaren Energie wahlweise als mechanische Arbeit oder als Wärme gewinnbar. Praktisch wird jedoch nur der *Wärmeinhalt* genutzt, der über die ingenieurmässig beherrschten quasi-Carnot-Maschinen mit einem thermodynamischen Wirkungsgrad von 20–35% in thermo-mechanischen Wandlern in andere Energiearten umgesetzt wird. Der Exergiewirkungsgrad ist meist weit unter 10%, für ein Auto mit durchschnittlicher Fahrweise ist er etwa 3%. D. h. wir machen wegen mangelhafter Technologie und fehlendem ökonomischen Anreiz sehr schlechten Gebrauch vom Potential vorhandener chemischer Energieträger. Vollends unsinnig ist natürlich deren Gebrauch als Wärmequellen für Raumheizung (vergleichbar, aber selten so betrachtet, zur Degradation elektrischer Energie in Wärme).

*Elektromagnetische Strahlung* ist im Prinzip reine Exergie. Da die Erdoberfläche eine mittlere Temperatur von 14°C besitzt, steht sie im thermischen Gleichgewicht mit Strahlung von etwa 50 μm Wellenlänge. Strahlung mit  $\lambda \gtrsim 50 \mu\text{m}$  kann deshalb nicht nutzbar gemacht werden. Das Maximum der spektralen Leistungsdichte der Sonnenstrahlung liegt bei 550 nm, also bei einer 90mal kleineren Wellenlänge. Photochemisch wirksam im hier interessierenden Sinn (s. u.) ist nur der Spektralbereich kürzerwellig als 720 nm. In diesem liegen 52% der Leistungsdichte des Standard-Tageslichtspektrums D6500. Die längerwellige Strahlung  $720 \text{ nm} < \lambda < 50 \mu\text{m}$  kann thermisch genutzt und mit den bekannten Wärmespeichern gesammelt werden.

*Photochemische Prozesse* sind immer Folgeprozesse einer Licht-Materie Wechselwirkung. Ein materieller elektronischer Oszillator, z. B. ein Farbstoffmolekül, wird durch die elektromagnetischen Wellen resonant in Schwingungen versetzt und geht dabei vom *Grundzustand* in einen *angeregten, energiereichen Zustand* über. Die absorbierten Lichtquanten  $h\nu$  (Photonen) müssen dazu eine *Schwellwertenergie* überschreiten, die durch den kleinsten Energieunterschied  $\Delta E_1$  zwischen angeregtem  $S_1$  und Grundzustand  $S_0$  gegeben ist, *Abb. 1*. Lichtquanten, für welche  $h\nu > \Delta E_1$  ist, sind wirksam, doch wird die überschüssige Energie  $h\nu - \Delta E_1$  als Wärme dissipiert. Der angeregte Zustand  $S_1$  hat eine Lebensdauer in der Grössenordnung von 10 nsec bis 1 μsec. Er kann seine Energie durch *thermische Desaktivierung* ①, durch Aussenden eines Photons  $h\nu_2$ , d. h. *Fluoreszenz* ②, durch Übergang in einen optisch nicht erreichbaren Zustand  $T_1$  ③ (der seinerseits mit Prozessen ⑤ und ⑥ desaktiviert wird), oder durch *photochemische Folgeprozesse* ④ wieder verlieren. Die Kunst der photochemischen Energiespeicherung besteht darin, alle Prozesse ausser ④ zu unterdrücken, d. h. ein photochemisches Reaktionssystem



*Abb. 1*: Schema der optischen Anregung des Stoffs A. Angabe der Umwandlungsprozesse des angeregten Zustands  $A^*$  (siehe Text) und Bildung des photochemischen Produkts P mit der Energiespeicherung  $\Delta E$ .

an die angeregten Zustände  $S_1$  oder  $T_1$  (weniger gut) möglichst gut anzukoppeln. Das *photochemische Produkt* P wird notwendigerweise eine tiefere Exergie als  $S_1$  besitzen, weil zu seiner Entstehung dissipative Vorgänge unvermeidlich sind. Ferner muss die Energiedifferenz  $\Delta E_2$  so gross sein, dass P thermisch lagerfähig ist, also sich nicht durch thermische Prozesse ⑦ via  $T_1$  oder  $S_1$  oder andere Reaktionswege unter Abgabe der gespeicherten Energie  $\Delta E$  in A zurückverwandelt.

### 1.1 Umwandlungs- und Speicherwirkungsgrad [4]

Gemäss dem letzten Abschnitt und Abb. 1 kann man die Verlustfaktoren für irgendeinen photochemischen Speicherprozess, der durch Sonnenlicht angetrieben wird, gut abschätzen. Daraus ergibt sich eine verlässliche Prognose des zu erwartenden Speicherwirkungsgrades.

1. Licht mit einer Wellenlänge grösser  $\lambda_{\max}$ , wobei  $h\nu_{\min} = hc/\lambda_{\max} = \Delta E_1$  (Abb. 1), kann vom Speichersystem nicht absorbiert werden und ist deshalb nicht in der Lage, einen photochemischen Prozess zu treiben.
2. Licht mit  $\lambda \leq \lambda_{\max}$  kann absorbiert werden. Thermische Desaktivierung vibratorischer (oder phononischer) Anregung ② führt sehr rasch zum Zustand  $S_1$  von  $A^*$ ; die Überschussenergie des Photons wird in Wärme verwandelt.
3. Die Reaktion  $A^* \rightarrow P$  muss exotherm oder mindestens exergonisch sein, damit der umgekehrte Vorgang  $P \rightarrow A^*$  eine genügend grosse Aktivierungsenergie  $\Delta E_2$  (Abb. 1) braucht, um P thermisch lagerfähig zu machen.

Nehmen wir zunächst an:

- jedes absorbierte Photon trägt zur Produktion von P aus A bei;
- alle Photonen mit  $\lambda < \lambda_{\max}$  werden absorbiert;
- $\lambda_{\max} = 700$  nm, weil nur sehr wenige photochemische Reaktionen mit längerwelligem Licht bekannt sind (die neuerdings mit Laser ausführbare Infrarotphotochemie geht nur in etwa  $10^6$ mal grösseren Strahlungsfeldern, wo Mehrphotonen-Prozesse möglich werden);
- das Energiespektrum entspricht dem Standard-Tageslichtspektrum D6500;
- der Lichtumwandlungsgrad bei  $\lambda_{\max} = 700$  nm in freie Produktenthalpie von P sei 70%, was eine genügende Lagerfähigkeit von P ergibt.

Durch Integration über D6500 erhält man dann für die Verlustterme:

- 1): 48 %
- 2): 13,5 %
- 3): 11,8 %

Total Verluste:  $\frac{73,3\%}{}$  gegenüber der totalen Einstrahlung.

Es lassen sich *maximal* 27% der auf dem Erdboden eingestrahelten Sonnenenergie *photochemisch speichern*.

Ein praktisch verwirklichtbares Speichersystem zeigt zusätzliche Verlustfaktoren:

- unvollständige Absorption des Lichts  $\lambda \leq \lambda_{\max}$ ; 0.75 ist eine vernünftige Annahme für den integralen Absorptionskoeffizienten eines realen Absorbers für  $\lambda \leq 700$  nm (wobei dieser möglicherweise aus mehreren molekularen Absorbieren besteht, s. u.)
- Verluste durch Fluoreszenz ②, strahlungslose Desaktivierung ① (Abb. 1) und photochemische Nebenreaktionen lassen sich nach allgemeinen photochemischen Erfahrungen in einem zweckmässig gewählten System auf  $\lesssim 10\%$  reduzieren
- der Wirkungsgrad des Verlustmechanismus 3 (oben) ist in einem realistischen System wahrscheinlich etwas tiefer als 70%. Systeme mit  $\gtrsim 60\%$  sind bekannt [5].

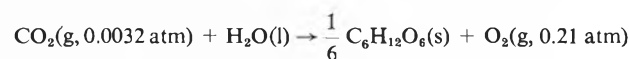
Daraus ergibt sich ein auf 15–16% verkleinerter *praktisch realisierbarer Wirkungsgrad* für die langfristige, unbeschränkt dauernde, Energiespeicherung der Sonnenstrahlung als freie Produktenthalpie (Exergie). Von den damit nicht genutzten 84–85% der Sonnenstrahlung können etwa 60% in den gleichen Reaktoren als Wärme gewonnen und evtl. kurzfristig in Wärmespeichern aufgenommen werden.

Unter Berücksichtigung der mittleren Globalstrahlung (direkte und diffuse Sonnenstrahlung, die photochemisch voll genutzt werden können) von  $\sim 1000$  kWh/m<sup>2</sup>a, können mit einem photochemischen Speicherprozess von 15,5% Wirkungsgrad auf 3,2% (1320 km<sup>2</sup>) der Fläche der Schweiz jährlich 200 Terawattstunden gesammelt werden (Gesamtenergieverbrauch von 1973). Dies entspricht einer Ernte von z. B. 12 kg Kohlenwasserstoff/m<sup>2</sup>a.

### 1.2 Wirkungsgrad der pflanzlichen Photosynthese und der davon abgeleiteten Land- und Forstwirtschaft

Die unter 1.1 anvisierten abiotischen Speicherprozesse können mit dem Wirkungsgrad der photobiologischen Vorgänge verglichen werden, die den grössten Teil unserer «Nutzfläche» für Nahrungs- und Holzproduktion einnehmen.

Der Photosynthesespeicherprozess kann mit folgender chemischer Reaktion hinreichend präzise beschrieben werden [6]:



$$\Delta H_{298} = 467 \text{ kJ/Mol} \quad \Delta G_{298} = 496 \text{ kJ/Mol}$$

Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{\text{Chem. freie Enthalpiespeicherung als d-Glucose (Wm}^{-2}\text{)}}{\text{Sonneneinstrahlung (Wm}^{-2}\text{) } \perp \text{ auf grünes Blatt}} \times 100\%$$

$$\eta = 100 \int_{360}^{720} E_{\lambda}(\text{rel.}) \chi_{\lambda} \alpha_{\lambda} \Phi_{\lambda} \epsilon_{\lambda} d\lambda$$

Zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  gilt:

- $E_\lambda$  (rel.) = relative spektrale Leistungsdichte des D 6500 [7] Spektrums, siehe Abb. 1a, 1b  
 $\chi_\lambda$  = Bruchteil der Photonenenergie, welche für die Photochemie bei der effektiven Wellenlänge  $\lambda^*$  bei der Photosynthese nutzbar ist  
 $\alpha_\lambda$  = Absorptionskoeffizient eines grünen Blatts (oder für eine Algensuspension)  
 $\Phi_\lambda$  = Quantenausbeute der Photosynthese  
 $\varepsilon_\lambda$  =  $\Delta G$  obiger Reaktion dividiert durch die Energie von einem Mol Photonen (= 1 Einstein) bei  $\lambda = \lambda^*$ .

Alle diese Grössen sind als Funktion von  $\lambda$  bekannt:

- $\lambda^* = 690$  nm, Mittelwert für die Maxima der Absorptionskurven der beiden Photosysteme P700 und P680; somit ist  
 $\chi_\lambda = \lambda/690$   
 $\alpha_\lambda(\lambda)$  und  $\Phi_\lambda(\lambda)$  sind aus der Photosyntheseforschung bekannt [8]  
 $\varepsilon_\lambda$  bei  $\lambda^* = 690$  nm ist 2.862 und sonst  $\varepsilon_\lambda = \frac{690}{\lambda} \cdot 2.862$ .

Die Auswertung des Integrals ergibt:

$$\eta = 9.6 \pm 0.8\% \text{ für die Photosynthese grüner Pflanzen.}$$

Dieser Wert ist nicht weit entfernt vom maximalen, praktischen Wirkungsgrad von 15–16% eines abiotischen Prozesses. Der Wirkungsgrad der Land- und Forstwirtschaft ist jedoch viel kleiner als dieser Maximalwert, der unter optimalen Laboratoriumsbedingungen und unter Vernachlässigung von Verlusten experimentell gesichert ist.

Die Pflanzen erreichen wegen verlustbehafteten Dunkelprozessen, z. B. verstärktes Atmen während der Bestrahlung, optimale Photosyntheserate bei nur 20% der maximalen Sonnenintensität (Fluoreszenz bei höherer Intensität zur Verhinderung von Photooxidation des Chlorophylls), nicht  $\perp$  Einstrahlung auf die meisten Blätter, Begrenzung durch Bodenbeschaffenheit, Dünger und vor allem Wasserzufuhr im Mittel nur  $\eta = 0.1$ – $0.2\%$ , bei sogenannten 4C-Pflanzen (Mais, Zuckerrohr und einigen Wüstenpflanzen) bis  $\sim 1\%$  statt  $9.6\%$  [9].

Nutzt man diese pflanzliche Rohproduktion zur Herstellung von Fleisch, so beträgt der Wirkungsgrad weniger als  $0.01\%$ . Milch- und Viehwirtschaft ist vom Standpunkt der Sonnenenergiegewinnung ganz unwirtschaftlich. Es ist relativ leicht möglich, auf der gleichen Fläche eine  $10^3$ - bis  $10^4$  mal grössere Energiespeicherung zu erhalten (wobei die Energieaufwendungen der Landwirtschaft noch nicht berücksichtigt sind). Selbstverständlich werden jedoch abiotische Prozesse, welche nahrungsproduzierende Bodenfläche beanspruchen würden, kaum in Betracht gezogen werden können.

### 1.3 Realistische Erwartungen und Zielsetzungen

**Wirkungsgrad:** Ein Speicherwirkungsgrad der Sonnenenergie von 10–16% ist ein erstrebenswertes Ziel und wäre ein sehr gutes Ergebnis. Umwandlungswirkungsgrade von 10–15% werden mit Siliziumsonnenzellen erreicht [10], während die billigeren aus Cadmium-

sulfid/selenid oder Galliumarsenid/phosphid nur 6–10% umzuwandeln vermögen. Beim Versuch, die mit diesen Vorrichtungen umgewandelte Leistung zur Entkopplung des variablen Leistungsangebots von der Nachfrage zu speichern sind heute Wirkungsgrade von  $\lesssim 60\%$  (z. B. für Wasserelektrolyse oder Pumpspeicherwerke) einzusetzen, so dass man mit Siliziumsonnenzellen auf höchstens 6–9% Speicherwirkungsgrad kommt.

**Energieökonomie:** Gute Wirkungsgrade sind bei der Sonnenenergiegewinnung scheinbar nicht so wichtig, weil die Primärleistung ja «gratis» anfällt. Dieses immer wieder kolportierte Missverständnis kommt von der Nichtbeachtung der folgenden Sachverhalte her [11]:

Umgewandelte Sonnenenergie (und nur darum geht es) ist weder «gratis» noch unerschöpfbar. Zu ihrer Gewinnung ist Bodenfläche nötig (Satellitensegel sind noch viel teurer), deren Nutzungsoptionen bewertet werden müssen; grundsätzlich ist die nutzbare Fläche beschränkt. Die Strahlungskollektoren und Hilfseinrichtungen müssen aus einer Reihe von Werkstoffen (Eisen, Aluminium, Glas, Kunststoffe usw.) unter Arbeits-, Rohstoff- und Energieaufwand gefertigt werden. Die Rohstoffe sind unter ökonomischen Randbedingungen begrenzt. Arbeitskapazitäten sind Optionen unterworfen und begrenzt. Energie möchte man netto gewinnen und speichern. Abiotische (wie biologische) «Kollektoren» sind der Witterung ausgesetzt und nur begrenzte Zeit funktionstüchtig (z. B. Korrosion). Während der Lebensdauer eines Kollektors muss der brutto für Herstellung und Betrieb aufgewendete Energiebetrag mit einem möglichst hohen *Erntefaktor*  $F$  zurückbezahlt werden. Dieser ist dem Wirkungsgrad der Energieumwandlung und -Speicherung direkt proportional, falls er als Quotient

$$F = \text{Energieertrag} / \text{Energieaufwand}$$

definiert wird. Sinnvoller ist der Begriff: *Relativer netto Energiegewinn*  $F_r$ :

$$F_r = \frac{\text{Energieertrag} - \text{Energieaufwand}}{\text{Energieaufwand}} = F - 1$$

Es gibt einen minimalen Wirkungsgrad  $\eta_{\min}$ , unterhalb dessen  $F_r \leq 0$ . Daraus folgt, dass es äusserst wichtig ist,  $\eta$  zu optimieren. Wegen der kleinen mittleren solaren Leistungsdichte von etwa  $110 \text{ W/m}^2$  in unserem Land wird nur eine *höchst sophistische technische Lösung energieökonomisch* akzeptabel sein. In  $F_r$  muss auch der Wert der gewonnenen und aufgewendeten Energie eingehen. Da die photochemische Gewinnung und Speicherung zu  $> 90\%$  *Exergie* betrifft (die aber heute technisch noch kaum genutzt wird), ist sie der Erzeugung von Warmwasser (bei ungefähr vergleichbaren Kollektorkosten pro  $\text{m}^2$ ) weit überlegen. Eine

ins Einzelne gehende Exergie- und Energiebilanz-Kalkulation setzt einen konkreten Prozess voraus.

**Ökonomie:** Ein photochemischer Kollektor-Reaktor und die eingesetzten Chemikalien oder/und Katalysatoren müssen ferner sehr billig sein. Die Chemikalien sollten sich möglichst vollständig zyklisieren lassen oder praktisch nichts kosten (Wasser, Luft). Falls man die (gespeicherte) Sonnenenergie für Raumheizung verwenden möchte, so drängt sich der Vergleich mit den gegenwärtigen Ölpreisen von Fr. 37.-/100 kg auf. Wie in Abschnitt 1.1. erwähnt, bedeutet ein Speicherwirkungsgrad von 16% das Äquivalent einer photochemischen Produktion von 12 kg Kohlenwasserstoff = Öl/m<sup>2</sup>a. Es braucht somit über 8 m<sup>2</sup> Kollektorfläche, um für Fr.37.-/Jahr Öl zu erzeugen. Angenommen, der m<sup>2</sup> Kollektorfläche sei nicht teurer als das billigste Ziegeldach (Fr.23.-/m<sup>2</sup>), so sind doch rund 5 Jahre nötig, um die Investition zu amortisieren. Da die Kollektorkosten für *thermische* Kollektoren heute 5- bis 10mal höher sind, so ist offensichtlich, dass sich die Anlage innerhalb ihrer Lebensdauer, die kaum mehr als 25 Jahre beträgt, nicht amortisiert.

Eine kombinierte thermisch/photochemische Sonnenenergie-Heisanlage gepaart mit einem gut isolierten Haus könnte aber ohne weiteres von Brennstoffzufuhr völlig unabhängig werden. Dies ist mindestens für Einfamilienhäuser der Fall, bei denen relativ grosse Dach- und Fassadenflächen bezogen auf den zu heizenden Rauminhalt zur Verfügung stehen. Die photochemische Produktion ergäbe bei 100 m<sup>2</sup> Kollektorfläche ( $\eta_s = 16\%$ ) etwa 1400 Liter Öläquivalent vor allem im Sommerhalbjahr. Diese werden zur Überbrückung von Schlechtwetter- und Kälteperioden im Winterhalbjahr eingesetzt und sind bei Sonnenschein kaum beansprucht, da dann die thermische Sonnenheizung mit-hilft. Der photochemische Speicher wächst übrigens auch bei kleiner Lichtintensität weiter, da keine Intensitätsschranken bestehen (Zimmerpflanzen gedeihen im diffusen Tageslicht ohne direkte Sonne). In diesem Fall wäre eine Gesamtinvestition von etwa Fr. 30000.- für konventionelle Ölheizung, Speichertank für das Photoprodukt (2 ÷ 3000 l) und etwa 100 m<sup>2</sup> Kollektorfläche mit zugehörigem Betriebssystem (inkl. kleiner Wassertank von 3 m<sup>3</sup>) eine durchaus gerechtfertigte Investition. Sie entspricht dem Brennstoff-Aufwand von etwa 20 Jahren bei heutigen Ölpreisen (die exergiemässig etwa 4mal zu klein sind).

**Ökologische Randbedingungen:** Anvisierte photochemische Reaktionen sollten mit ungiftigen und unschädlichen Chemikalien und in der Nähe von Atmosphärendruck ausgeführt werden können. Dies trifft mindestens für eine dezentrale Nutzung (Beispiel Einfamilienhaus), nicht aber gleichstreng für ein Sonnenenergie-werk mit kompetentem Engineering zu. Die Absorption von Sonnenenergie und Umwandlung in Speicherstoffe wird gelegentlich als Gefährdung für Umwelt und Klima hingestellt. Dies ist ein Irrtum: Die Speicher werden ja aufgebaut, um genutzt zu wer-

den, d.h. die gespeicherte Energie kommt mit einer Zeitverzögerung (die nicht wesentlich ist, s. u.) wieder «in Umlauf». Sie wird letzten Endes wie alle Sonnenenergie, die nicht direkt in den Weltraum gestrahlt wird (Albedo), in langwellige Infrarotstrahlung zwischen 10–15  $\mu\text{m}$  umgewandelt und als solche in den Weltraum abgestrahlt. Die bevorzugte Wärmedissipation aus unseren Häusern relativ zur Umgebung im Winter geschieht mit und ohne Sonnenenergienutzung. Es ist zweckmässig, bei solchen Argumenten *eine* Relation zu beachten: Die gesamten geschätzten fossilen Brennstoffreserven der Erde entsprechen nur 14 Tagen der in einem Jahr erzielten Sonneneinstrahlung. Energiemässig können wir diesem «Umsatz» nichts antun. Wir können aber klimatische Änderungen durch kleine Störungen mit Verstärkerwirkung erzwingen, etwa durch Verkleinerung des Infrarotalbedos bei Zunahme des atmosphärischen CO<sub>2</sub>. Es muss daher ein Anliegen der photochemischen Sonnenenergiegewinnung sein, die CO<sub>2</sub>-Freisetzung zu vermindern [12].

Mittlerweile haben wir eine ganze Reihe technischer

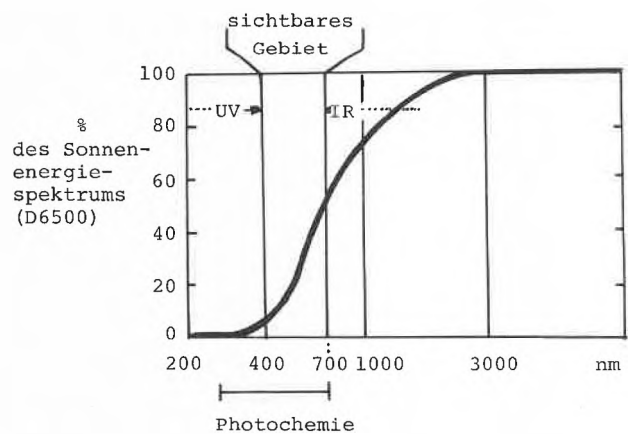


Abb. 1a: Integrale Leistungsdichte des D6500 Tageslichtspektrums.

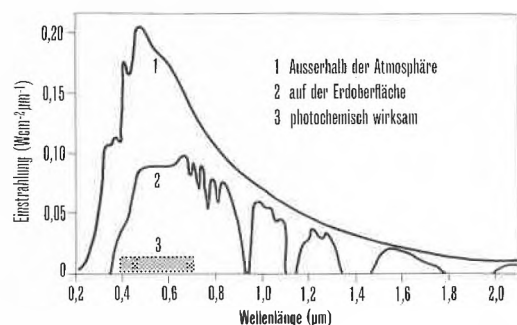


Abb. 1b: Spektrale Leistungsdichte der Sonnenstrahlung.

und ökonomischer Randbedingungen aufgestellt, die in den folgenden Abschnitten auf bekannte oder potentielle Prozesse angewendet werden sollen.

### Zusammenfassung:

Photochemisch nutzbarer Bereich des Spektrums der Sonne.

### 1.4 Literatur

- 1 P. Grassmann: Energie-Exergie-Entropie, NZZ Nr. 81, 6.4.77, S. 57.
- 2 E. Schumacher: Photochemische Speicherung der Sonnenenergie, NZZ Nr. 114, 21.5.75, S. 49; in diesem Artikel sind viele, hier nicht wiederholte, grundsätzliche Überlegungen zum Thema zu finden.
- 3 Daten zur Bestimmung dieser Werte aus Rossini et al.: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Circ. 500, repr. 1966; JANAF Thermochemical Tables, Michigan; US Dept. of Commerce/NBS 1965-68; I. Barin und O. Knacke: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer, 1973.
- 4 vgl. J. R. Bolton: Photochemical Storage of Solar Energy, paper presented at the Joint Solar Conference "Sharing the Sun", Aug. 15-20, 1976, Winnipeg, Manitoba, Canada.
- 5 N. J. Turro: Molecular Photochemistry, Benjamin 1967; J. G. Calvert, J. N. Pitts: Photochemistry, John Wiley, 1966; S. L. Murov: Handb. of Photochemistry, M. Dekker, 1973; V. Balzani, V. Carassiti: Photochemistry of Coordination Compounds, Acad. Press, 1970; A. W. Adamson, P. D. Fleischauer: Concepts of Inorganic Photochemistry, J. Wiley, 1975; J. B. Birks: Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley, 1970; J. W. McGowan ed.: The Excited State in Chemical Physics, Wiley, 1975; G. M. J. Schmidt et al.: Solid State Photochemistry, Verlag Chemie, 1976.
- 6 J. R. Bolton: Int. Conf. on the Photochem. Conv. and Storage of Solar Energy, Aug. 24-28, 1976, London, Ontario, Canada, paper A8.
- 7 S. T. Henderson: Daylight and its Spectrum, Hilger, London, 1970, p. 181.
- 8 K. J. McCree: Solar Energy 15 (1973) 83; R. Govindjee, E. Rabinowitch and Govindjee, Biochem. Biophys. Acta 162 (1968) 539.
- 9 M. Calvin: Science 184 (1974) 375; der normale Einbau des assimilierten Kohlenstoffs über den Calvin-Benson-Zyklus erfolgt über eine C<sub>3</sub>-Verbindung; die 4 C-Pflanzen verwenden einen anderen, wesentlich effizienteren Zyklus, der das CO<sub>2</sub> besser ausnutzt; Zuckerrohrplantagen haben 0.23% Wirkungsgrad.
- 10 vgl. Solarzellen aus amorphem Silizium, NZZ Nr. 239, 12.10.77, S. 67.
- 11 vgl. dazu W. Seifritz: Sonnenenergie unrentabel, Der Bund Nr. 167, 20.7.77, S. 3. Seifritz hat die thermische Nutzung, vor allem den sogenannten «Heizöl-Sparplan», im Visier. Erwähnt am Schluss des Artikels, dass eine photochemische Speicherung mit ca. 20% Wirkungsgrad eine sinnvolle Nutzung wäre.
- 12 H. Oeschger and U. Siegenthaler: 9th Int. Radiocarbon. Conf. Univ. Calif. Los Angeles and San Diego, June 20-26, 1976; The Global Carbon Dioxide Problem, Oak Ridge Natl. Lab. 5194, ERDA (1976); W. A. Reiniers and H. E. Wright Jr.: p. 121-135 in Global Chemical Cycles and Their Alterations by Man, ed. W. Stumm, Berlin: Dahlem Konferenzen, 1977.

## 2. Photochemische Speicherung mit abiotischen Prozessen

### 2.0 Übersicht photochemischer Speichermethoden

Die Grundvorgänge lassen sich als Ergänzung zu Abb. 1 wie folgt darstellen:

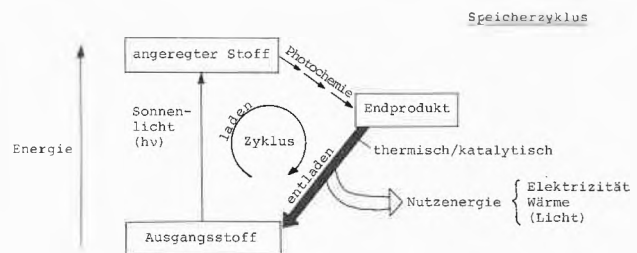
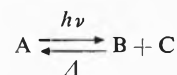


Abb. 2: Ladung und Entladen eines photochemischen Speichers (ohne Verlustprozesse, s. Abb. 1).

Die Einteilung der Prozesse kann nach einer Reihe einfacher Kriterien erfolgen. Ihre Menge spannt einen morphologischen Kasten auf [1]. Gegenwärtig existieren erst wenige seiner Elemente, so dass der Übersichtlichkeit halber auf eine erschöpfende Systematik verzichtet wird:



### 2.2 Zyklisch verwendbare Dreistoffsysteme



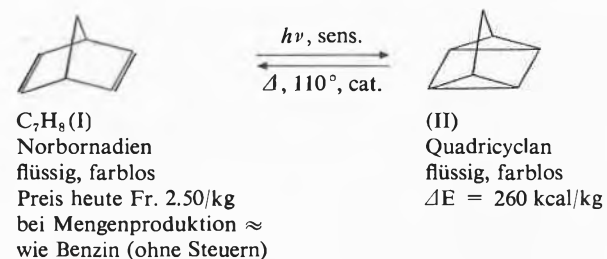
### 2.3 Photoredoxprozesse

- 2.3.1 homogene
- 2.3.2 heterogene

### 2.4 Wasserphotolyse



### ① Typisches Beispiel [2]:



### Photochemie:

Norbornadien kann in Gegenwart von Sensibilisatoren (fest) photochemisch mit über 90% Ausbeute und 40% Quantenausbeute zu Quadricyclan valenzisomerisiert werden. Dieses Produkt lässt sich beliebig lange speichern.

### Energiegewinnung:

Die Energierückgewinnung geschieht mit Hilfe eines an einen Polymerträger gebundenen Übergangsmetall-

komplexes, z. B. Molybdän-, Rhodium-, Palladium-, Platinkomplexe, der nur in äusserst kleiner Menge benötigt wird. Kommt (II) damit in Berührung, so erhitzt es sich spontan auf den Siedepunkt um 110° von (I), das abdestilliert. Die Umwandlungs- und Kondensationswärme kann zur Heizung/Warmwasserbereitung verwendet werden.

**System-Schema:**

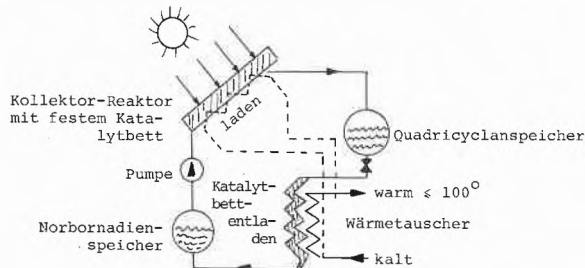


Abb. 3: Schema der photochemischen Speicherung in Norbornadien (Quadricyclan).

**Anwendungsüberlegungen:**

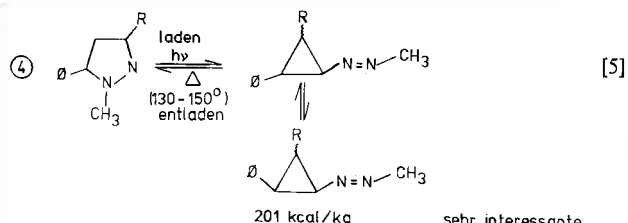
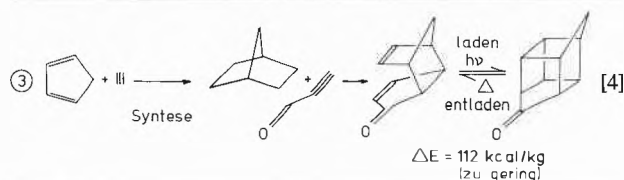
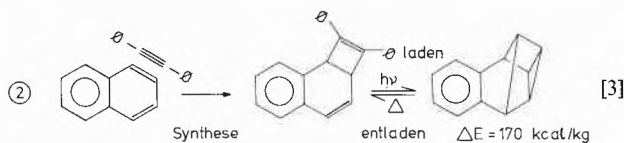
Die Speicherdichte ist etwa 4 mal höher als diejenige eines Warmwasserspeichers und etwa 1.5- bis 2 mal höher als jene von Latentwärmespeichern. Zur Speicherung von z. B. 250 kg Heizöläquivalent braucht man

$$\frac{250 \cdot 11.5}{0.26} = 11060 \text{ kg Norbornadien} \quad (\text{siehe Tabelle 1})$$

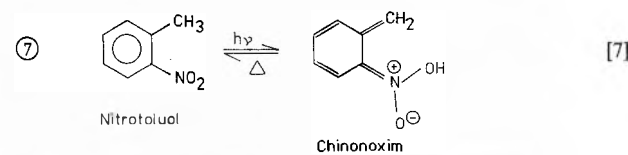
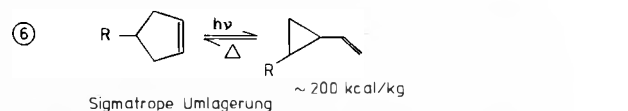
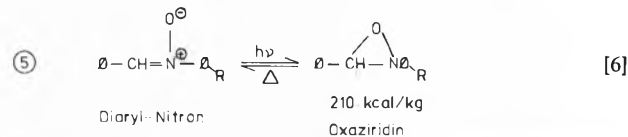
und zwei etwa 8000 l grosse Heizöltanks (keine Isolierung nötig!). Die Investition für das photochemische Arbeitsmedium beträgt etwa Fr. 6000.-. Die Anzahl Arbeitszyklen ist vermutlich sehr gross, da die Reaktionen vollständig ablaufen und bisher Nebenprodukte in vernachlässigbarem Ausmass gefunden wurden. Während der photochemischen Speicherung wird zusätzlich Warmwasser gewonnen (gestrichelt in Abb. 3). Nach vieljährigem Gebrauch kann der Arbeitsstoff mit Ölbrenner normal verheizt werden.

**Probleme:** Für eine gute Ausnützung des sichtbaren Spektrums sind bessere Sensibilisatoren zu finden. Die bisher verwendeten Cu(I)-Komplexe oder Derivate von Michler's Keton (p,p'-Dimethylaminobenzophenon), je auf einem Polymerträger eingesetzt, absorbieren nur blau und ultraviolett.

**Weitere Beispiele:**



sehr interessante schweizer Arbeit



**Valenzisomerisierung:**



**Cycloaddition:**



**Kritik:**

Es ist seit kurzem eine grosse wissenschaftlich-technische Aktivität auf diesem Gebiet festzustellen. Die bisher gefundenen Systeme und photochemischen Reaktionen sind noch begrenzt, vor allem durch den zu kurzweilig liegenden Absorptionsbereich der Ausgangsstoffe. Die Photochemie ist erst durch den Anreiz der Sonnenenergiegewinnung aus dem ultravioletten in den sichtbaren Spektralbereich vorgestossen. Dieser war bis anhin völlig vernachlässigt (mit Ausnahme der Photosyntheseforschung). Sobald eine etwas systematischere erste Übersicht vorliegt (in etwa zwei Jahren), wird es sich zeigen, dass die heute bekannten Reaktionen, unter denen ① die beste ist, Zufallstreffer sind. Obwohl die jetzt erreichte Speicherdichte etwa 4 mal besser als jene von Warmwasserspeichern ist, ist sie 20- bis 40 mal kleiner als in Tabelle 1 für chemische Speicher (Brennstoffe) angegeben. Dies ist für reversible, in geschlossenem Kreislauf brauchbare, Einquanten- und Zweistoffsysteme jedoch nicht schlecht. Für diese Art Speicherung sind notwendigerweise

relativ grosse Moleküle nötig (Norbornadien 96 g/Mol), so dass selbst bei einem Photonenwirkungsgrad (auf die Energie der absorbierten Photonen bezogene Energieausbeute) von etwa  $Q > 0.5$  (wie bei ①) keine höheren Speicherdichten zu erwarten sind. Diese Situation ist ähnlich wie bei Adam-Eva-Prozessen zum Transport thermischer Energie in einem chemischen System, z. B.  $3\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , bei dem nur 22% der Verbrennungswärme von  $\text{CH}_4$  «umgesetzt» werden, dafür aber zyklisch. Kleinere Moleküle absorbieren normalerweise noch kürzerwellig oder sind zu reaktiv für Langzeitlagerung und daher in einem geschlossenen Kreislauf nicht verwendbar (siehe 2.2).

#### Empfehlung:

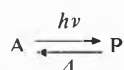
In der Schweiz sind kreative organische Photochemiker tätig. Es lohnt sich durchaus, diese Problemstellung in eine Auftragsforschung aufzunehmen.

#### Anforderungen:

Es sind energiereiche organische Verbindungen zu finden, die photochemisch entstehen und mindestens 0.12–0.3 Mcal/kg speichern mit einem Gesamtwirkungsgrad von  $> 8\%$ . Die Verbindung soll mindestens zwei Jahre lagerfähig, möglichst ungiftig und sehr billig ( $< 1$  Fr./kg) sein. Die Photochemie und die thermische Rückreaktion sollen mit so geringen Nebenreaktionsausbeuten ablaufen, dass 100–1000 Zyklen möglich sind. Zur Energierückgewinnung sollen Temperaturen um  $100 \pm 20^\circ\text{C}$  nicht überschritten werden.

#### Zusammenfassung:

##### Reversible Photochemische Speicher



- 1) A farbig  $\lambda_{\text{max}} < 700$  nm  
P farblos endotherm/endergonisch gegenüber A
- 2) Intramolekular oder einheitliche Additions/Eliminationsrkt. hoher Quantenausbeute ( $\text{A} + \text{C} \rightleftharpoons \text{P}$ )
- 3) Enthalpieänderung  $> +120$  cal/g (Speicherdichte)  
d. h.  $> 12$  kcal/Mol M = 100 }  
           $> 36$  kcal/Mol M = 300 } g/Mol
- 4) Rückreaktion genügend stark «verboten», dass P lagerfähig
- 5) Sensibilisierbar zwischen  $380 < \lambda < 720$  nm
- 6) Grosse Zahl von Zyklen (sehr geringe Nebenreaktionen)
- 7) Billig, leicht erhältlich, nicht toxisch, nicht korrosiv, einfache Lagerhaltung

#### 2.2 Zyklisch verwendbare Dreistoff-Systeme

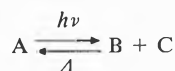


Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht schon länger bekannter Systeme.

#### Kritik:

Während man früher [15] grosse Hoffnungen auf den einfachen Prozess 2 legte, ist dieser heute praktisch aufgegeben. Die Umwandlungsrate ist vorzüglich: NOCl absorbiert über den ganzen sichtbaren Bereich  $< 637$  nm mit der Quantenausbeute  $\sim 1$  und kann leicht in

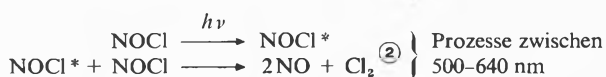
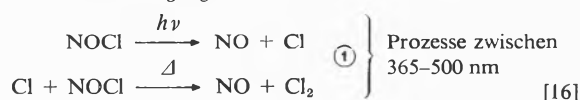
Tabelle 2.1: Zyklisch verwendbare photolytische Dreistoffsysteme

endotherme photochemische Reaktion	Effektive Wellenlänge nm	Q % Effizienz *	Literatur
1 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$< 435$	$< 8.8$	[8]
2 $\text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	$< 637$	21.8	[9]
3 $\text{BiOCl(s)} \rightarrow \text{BiO(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	sichtbar	$\sim 10$	[10]
4 $\text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	$< 405$	37.1	[11]
5 $\text{AgBr(s)} \rightarrow \text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Br}_2$	$< 440$	37.0	[12]
6 $\text{AgI(s)} \rightarrow \text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{I}_2$	$< 460$	24.3	[13]
7 $\text{Ag}_2\text{O(s)} \rightarrow 2\text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	sichtbar	$\sim 10$	[14]

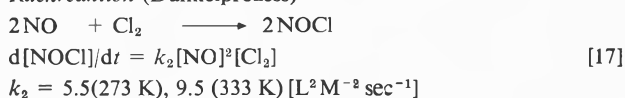
\* Q bezieht sich hier nur auf das Absorptionsband des betreffenden Absorbers und ist ein Mass für den Prozentsatz umgewandelter Sonnenenergie bezüglich der absorbierten Quanten. Um den früher definierten Speicherwirkungsgrad zu erhalten, muss Q mit dem integralen relativen Absorptionskoeffizienten ( $< 1$ ) multipliziert werden. Dieser ist von der Ordnung 0.2–0.7, kann aber durch zweckmässige Kombinationen mehrerer Systeme, falls chemisch verträglich, erhöht werden.

Schichtdicken verwendet werden, bei denen eine vollständige Absorption erfolgt. Leider sind alle drei Komponenten giftig und hoch korrosiv (Glasapparaturen nötig). Dies liesse sich unter geeigneten Sicherheitsvorkehrungen bewältigen. Schwieriger ist die hohe Reaktivität zu meistern. Die Speicherrate hängt von der Rückreaktionskonstante und von den Vorrichtungen für die Produktseparation ab:

#### Photochemische Zerlegung:



#### Rückreaktion (Dunkelprozess)



Diese termolekulare Reaktion ist bei 300 K so rasch, dass in 30 sec 7%, in 1 min 13% und in 2 min 22% der Produkte (bei Atm.-druck) zurückreagiert haben. Man muss NO und  $\text{Cl}_2$  daher äusserst rasch trennen, worauf sie dann beliebig haltbar sind (mit Einschränkungen für NO, das allmählich disproportioniert:  $3\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$ ). Die beste bisher gefundene Methode ist die Verwendung einer NOCl-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff. Das photolytisch produzierte NO-Gas ist darin praktisch völlig unlöslich und entweicht. Zur Energierückgewinnung wird das NO-Gas mit der  $\text{Cl}_2$ -Lösung (im Dunkeln) zusammengebracht, worauf sich unter Entwicklung von 0.14 Mcal/kg NOCl zurückbildet.

Der Prozess ① bei kürzerwelligem Licht ist mit einem kleineren Speicherwirkungsgrad als ② verbunden. Die Assoziationsenergie zweier Cl-Atome pro zwei photolytierte NOCl-Moleküle wird in Wärme verwandelt und nicht gespeichert, nicht so bei ②.

Trotz schnellem Trennen bleibt ein kinetischer Verlust, der durch die Gleichung

$$\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = -\Phi I_A (1 + k_1 [\text{NOCl}]) + k_2 [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

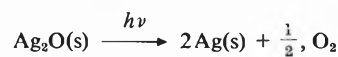
gegeben ist und bei grosser Lichtintensität  $I_A$  zu einem photostationären Zustand mit Speicherrate = 0 führt.  $\Phi$  = Quantenausbeute =  $\sim 1$ .

*Bemerkung:* Dieses System wird ausführlich besprochen, weil es evtl. wieder in Erwägung kommt, wenn neue Ideen auftauchen, wie die erwähnten Probleme gelöst werden können. Ferner ist die Problematik typisch für die in Tabelle 2.1 erwähnten Systeme.

*Aussichten:* Ein Prozess, der aus einem festen farbigen Oxid photochemisch Sauerstoff abspaltet und thermisch (dunkel) wieder bindet, ist bei genügender Endothermie sehr interessant.

Beispiel:

Reaktion 7 (Tabelle 2.1)



Die Rückreaktion geht hier aber spontan (in Nähe RT) nicht. Es ist kein geschlossener Zyklus nötig. Der photolytierte Sauerstoff wird einfach über ein Ventil an die Luft abgegeben und bei der Dunkelreaktion zur Energierückgewinnung aus ihr nach Öffnen des Ventils wieder aufgenommen. Dies ist mit einfachsten Vorrichtungen verbunden und daher eine billige Lösung.

*Auftrag:* Es ist ein billiges, farbiges Oxid zu suchen, das bei Sonnenbestrahlung seinen Sauerstoff photochemisch abgibt und dabei in einer genügend reaktiven Feinteiligkeit anfällt, derart, dass die Rückreaktion beim Zuströmen von Luft spontan und reversibel erfolgt. Speicherwirkungsgrad > 8%.

### 2.3 Photoredoxprozesse (z. B. Wasserphotolyse)

2.3.0 Diese wichtigste Kategorie, zu der auch die pflanzliche Photosynthese gehört, ist eigentlich die Umkehrung der spontanen Verbrennung und hat einen besonders hohen Speicherwirkungsgrad.

Grundsätzlich ist bei einem Photoredoxprozess das auf Abb. 1 gezeigte Schema wie folgt zu ergänzen:

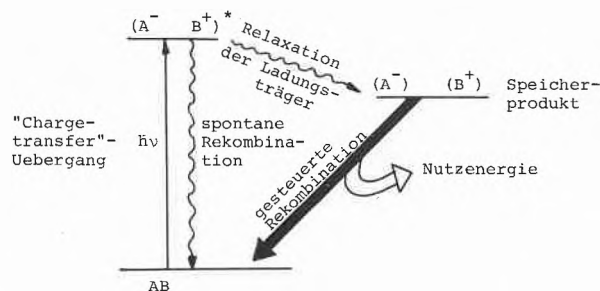


Abb. 4: Photoredoxprozess durch charge-transfer Anregung.

Falls es sich um einen festen Absorber, Isolator oder Halbleiter mit Energielücke handelt, so gilt das Schema auf Abb. 5:

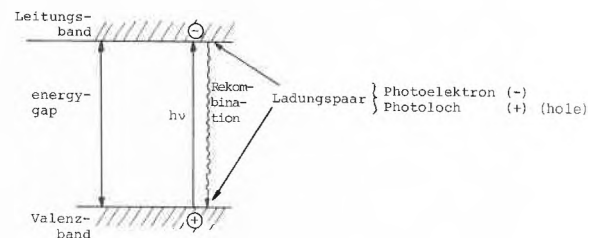


Abb. 5: Lichtabsorption in einem Halbleiter unter Photoproduktion.

Das während der Belichtung auftretende Photoelektron im Leitungsband erzeugt bei angelegter Spannung Photoleitung, die ergänzt wird durch die Löcherleitung (in umgekehrter Richtung) im Valenzband; d. h. beide Ladungsträger sind beweglich. Ihre Rekombinationswahrscheinlichkeit wird dadurch beeinflussbar. Der Umwandlungs- und Speicherwirkungsgrad solcher Vorrichtungen hängt von der Effizienz ab, mit der die Ladungspaar-Rekombination verhindert werden kann. Photochemie und Rekombinationsverminderung werden ausgelöst durch folgende schematische Vorgänge:

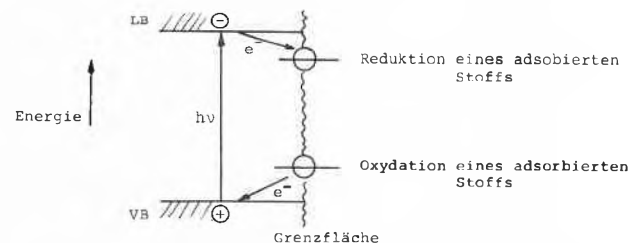


Abb. 6: Photoredoxprozesse an der Oberfläche eines Halbleiters.

*Hauptproblem:* Die Kunst der Beherrschung von Photoredoxprozessen besteht in der Kontrolle der Ladungspaar-Separation. Man könnte die bearbeiteten Reaktionen nach den Vorrichtungen einteilen, welche

Tabelle 2.2: Photopaar-Ladungstrennung mit verschiedenen Vorrichtungen

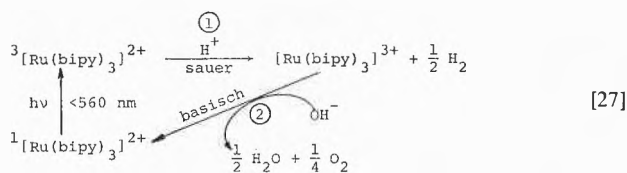
Vektorielle Membranen (< 100 Å dick)	
- Thylakoid der photosynthetisierenden Organellen der grünen Pflanzen (Chloroplasten)	[18]
- pigmentierte Lipid-Doppelschichten	[19]
- Monomolekulare Schichtsysteme	[20]
- Mizellsysteme	[21]
Vektorielle Grenzschichten in und an festen Körpern	
- p-n Übergang in photovoltaischen Elementen (Siliciumzellen etc.)	[22]
- Bänderverzerrung an Halbleiteroberflächen durch Adsorption, Fehlstellen oder Oberflächenzustände	[23]
- Ankopplung von Donator- oder Akzeptormolekülen an Halbleiteroberflächen	[24]
- Charge transfer Übergänge zwischen festen Polyelektrolyten und ihren Gegenionen	[25]
Photoelektrolyte, unterstützt durch externe Spannungsquelle	[26]

zu diesem Zweck erfunden worden sind, s. Tabelle 2.2. Hierbei bedeutet «vektoriell» richtungsbehaftet, d. h. ungleiche Transporteigenschaften für positive oder negative Ladungen in einer Richtung.

2.3.1 Homogene Photoredoxsysteme:

Systeme:

1. *Typisches Beispiel* (berühmte Reaktion, die gegenwärtig in Dutzenden Laboratorien weiter untersucht wird):



Der grüne Tris-(2,2'-bipyridino)-Ru(II)-Komplex geht bei Lichtabsorption in einen langlebigen Triplettzustand über, der normalerweise durch intensive orange Phosphoreszenz deaktiviert wird; in Anwesenheit sauren Wassers wird die Phosphoreszenz gelöscht; die Reduktion zu Wasserstoff und Oxydation zum Ru(III)-Komplex findet statt ①. Dieser Komplex wird hierauf in ein basisches Milieu versetzt, wobei er ein starkes Oxydationsmittel wird und unter Sauerstoffentwicklung in den Ausgangskomplex ② zurückkehrt. Die Summe aller Reaktionen ist eine in homogener Lösung stattfindende *Wasserphotolyse*. Nachteilig ist jedoch der Zweistufenprozess sauer/basisch, der bei jedem Zyklus zur Dissipation der  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  Energie Anlass gibt, welche nicht gespeichert, sondern zugeführt wird. Das wirksame Termschema ist durch Phosphoreszenzbeobachtung sichergestellt [28].

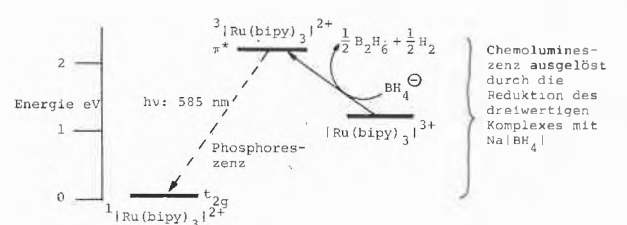
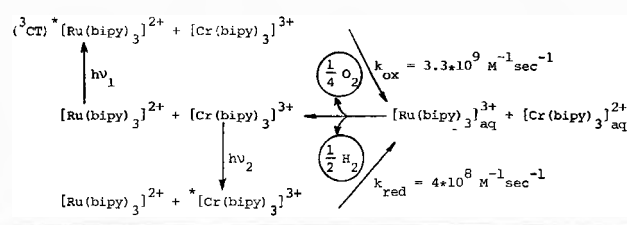


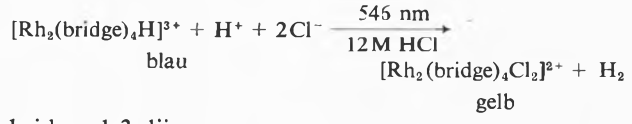
Abb. 7: Energieniveauschema von tris-bipyridino-Ruthenium-Komplexen.

2. Eine bessere Version des gleichen Prozesses haben [29] gefunden; es handelt sich um einen gekoppelten Zweiphotonenvorgang, der automatisch abläuft und Wasser photolysiert.



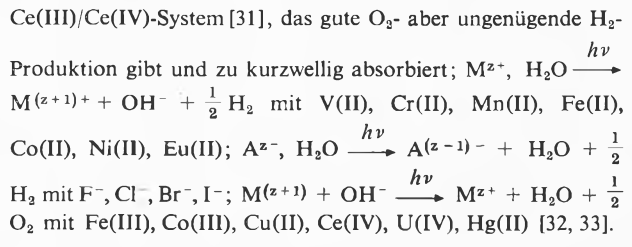
Wie man aus den beiden Geschwindigkeitskonstanten ersieht, müssen Konzentrationen und Lichtintensitäten für  $\nu_1$  und  $\nu_2$  aufeinander abgestimmt werden. Das Optimum und die Vermeidung von Nebenreaktionen werden gegenwärtig erforscht. Wirkungsgrade sind noch nicht bekanntgegeben worden. Die speicherbare Energie beträgt  $> 40 \text{ kcal/Zyklus}$ .

3. Photochemische Wasserstoffproduktion aus homogener Lösung von zweikernigen Rhodium-Brückenkomplexen [30]:



bridge: 1,3-diisocyanopropan  
 Quantenausbeute: Mit 12 M HCl: nur 0.4 %  
 mit 10 M HBr: 4 %

Nachteil: Die oxydative Rückreaktion des gebildeten gelben Dichlorokomplexes unter Sauerstoffbildung ist noch nicht gelungen. Weitere Prozesse analoger Art sind schon länger bekannt:



Ferner sind binukleare Systeme von [34, 35] untersucht worden, die im Prinzip Wasser homogen spalten können, ohne dass verlustreiche Radikalzwischenstufen durchlaufen werden. Auch Cu(I)-, Cu(II)-Lösungen sind immer wieder photolysiert worden, wobei sich sowohl Wasserstoff wie Sauerstoff bilden lassen.

*Evaluation:* Dieses Gebiet ist heute dermassen im Fluss, dass die gegebene Auswahl von Prozessen und Arbeiten nur eine nicht-repräsentative Stichprobe ist. Es ist auch noch nicht möglich, Grenzen für erreichbare Wirkungsgrade anzugeben, die sehr gut ( $\eta_s \approx 15\%$ ) sein können. Wichtig sind die bereits herauschälbaren Randbedingungen:

1. Homogene Reaktionen brauchen keine präparierten Oberflächen als Strahlungskollektoren, sind also viel billiger zu realisieren als Halbleitersysteme (Silizium usw.), Photoelektrolyseprozesse, beschichtete Flächen, Membranen usw.
2. Wasser ist als Lösungsmittel anzustreben und kann evtl. auch das Reaktionssubstrat und Speichermedium sein,  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ .
3. Anorganische Systeme sind organischen vorzuziehen, weil eine grössere Wahrscheinlichkeit für vollständige Reversibilität und damit hohe Zahl von Zyklen besteht.

4. Radikalbildungen als Zwischenstufen, z. B. H-Atome, OH-Radikale, sind zu vermeiden, weil die  $H + H + M \rightarrow H_2$ ,  $2OH \rightarrow H_2O_2$ -Rekombinationen Verluste ergeben.

5. Zweiphotonenprozesse mit verschiedenen kritischen Wellenlängen sind wirksamer als Einphotonenprozesse.

6. Bi- oder grössere polynukleare Übergangsmetallkomplexe sind die wahrscheinlichsten Kandidaten für gute Systeme.

### 2.3.2 Heterogene Photoredoxsysteme

Wie die Aufstellung der Tabelle 2.2 zeigt, gibt es hier sehr viele Spielarten. Da fast alle bisherigen Arbeiten die Photolyse von Wasser zur Gewinnung von Wasserstoff (und Sauerstoff) oder die Bildung eines anderen *Brennstoffs* zum Ziel haben, sollen hier die energetischen Randbedingungen dafür zusammengestellt werden [25, 37-39]:

#### Photochemische Bildung eines Brennstoffs

Die geringste Umstellung in der Technik der Nutzung chemischer Energieträger (die jedoch weit weg vom Optimum liegt!) ergäbe sich, wenn das photochemische Umwandlungsprodukt der Sonnenenergie ein Brennstoff wäre, mit dem auf gewohnte Art Heizung, Verbrennungsmotor, thermisches Kraftwerk usw. betrieben werden könnten. Dazu wären Wasserstoff, Methan und höhere Kohlenwasserstoffe, Methanol und höhere Alkohole und vielleicht noch einige wenige andere Stoffe wie Kohlenmonoxid und Ammoniak geeignet. Zur Herstellung dieser Stoffe aus billigen Rohstoffen wie Wasser, Luft und Abfallstoffen wie Kohlendioxid (das es zu binden und verwerten gilt) sind *Reduktionsprozesse* nötig. Da keine photochemischen Primärprozesse bekannt sind, die mehr als *ein Elektron pro absorbiertes Photon* transferieren können, ist bei gegebenen Edukten und gewünschten Produkten aus der Stöchiometrie sofort angebar, wie viele Photonen mindestens nötig sind. Da ferner die freie Enthalpieänderung bekannt ist, kann man die maximale Wellenlänge, welche noch ausreicht, um die endotherme und endergonische Reduktion anzutreiben, sehr gut abschätzen:

Es gilt:

$$\bar{\omega}_{\min} = \frac{1}{\lambda_{\max}} \geq \Delta G^0 / np$$

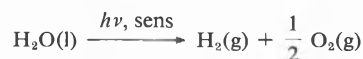
$\Delta G^0$  Standard freie Enthalpieänderung für die Bildung des Brennstoffs aus den Edukten

$n$  Anzahl nötiger Einsteins (= Mol Lichtquanten) pro Mol Produkt

$p$  Bruchteil der Photonenenergie bei  $\lambda_{\max}$ , der in chemische freie Energie umgewandelt wird.

Beispiele:

#### 1. Wasserphotolyse:



$$\Delta G_{298}^0 = 237.2 \text{ kJ Mol}^{-1} = 19.9 \text{ kK} \quad (1 \text{ kK} = 1000 \text{ cm}^{-1})$$

$$n = 2$$

$$p \cong 0.7 \text{ vgl. 1.1.}$$

Daraus folgt

$$\bar{\omega}_{\min} = 19.9 / (2 \cdot 0.7) = 14.2 \text{ kK}; \lambda_{\max} = 703 \text{ nm}$$

Wasser absorbiert jedoch im ganzen solaren Wellenlängenbereich des D6500/AM2-Spektrums (D6500 Tageslichtspektrum bei AM2 = Air mass 2, d.h. bei schrägem Einfall, so dass die atmosphärische Absorption gegenüber dem  $\perp$  Einfall gerade verdoppelt wird) nicht, so dass obige Reaktion nur mit spektralem Sensibilisator möglich ist. Dies ist ein Lichtabsorber, der innerhalb des gegebenen Spektralbereichs absorbiert und über maximal etwa 50 Å Distanz seine Anregungsenergie auf ein Substrat, hier Wasser, übertragen kann [40]. Da der Energieübergang unter Entropiezunahme vor sich geht, ist er grundsätzlich mit Verlusten verbunden. Es wird daher nicht mehr die volle absorbierte Energie beim  $H_2O$ -Molekül wirksam. Ein  $p \approx 0.4$  ist erreichbar. Dann bekommt man für

$$1 \text{ Photon/e}^-: \bar{\omega}_{\min} \cong 25 \text{ kK}; \lambda_{\max} = 400 \text{ nm},$$

was praktisch nicht mehr möglich ist, da  $< 400 \text{ nm}$  nur noch eine geringe Leistungsdichte verfügbar ist, Abb. 1 a, b. Wählt man jedoch zwei photochemische Schritte hintereinander, so kann ungefähr mit der doppelten Wellenlänge gerechnet werden:

$$2 \text{ Photonen/e}^-: \bar{\omega}_{\min} \cong 12.5 \text{ kK}; \lambda_{\max} = 800 \text{ nm}$$

In diesem Fall steht der ganze photoaktinische Bereich des Sonnenlichts, also  $\approx 52\%$  der Leistungsdichte zur Verfügung. Der Prozess ist jedoch recht kompliziert geworden. Zwei aufeinanderfolgende photochemische Schritte erfordern einen (kurzfristigen) Quantenspeicher (z.B. angeregter Zustand des ersten Schritts), ferner meist drei Energietransferschritte, wie in Abb. 8 schematisch dargestellt ist. Insgesamt müssen 4 Photonen mitwirken, um ein  $H_2$ -Molekül zu bilden:

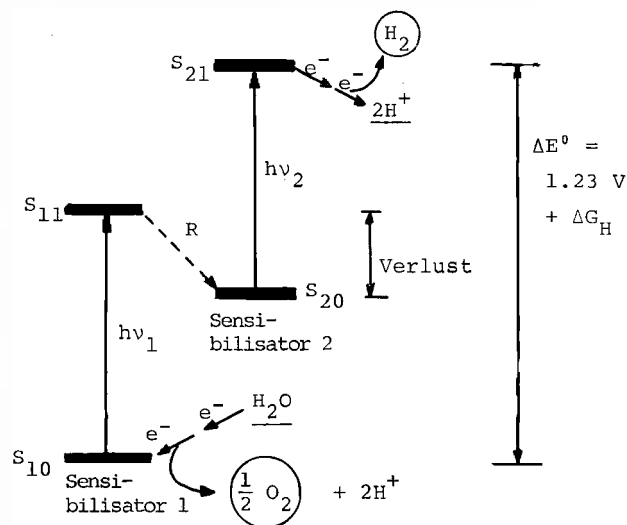
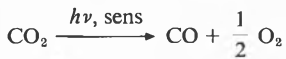


Abb. 8: Sensibilisierte Wasserspaltung, angetrieben von zwei Photonen  $h\nu_1, h\nu_2$  sichtbaren Lichts.  $S_{10}, S_{20}$  sind die beiden Lichtabsorber (Sensibilisatoren),  $S_{11}, S_{21}$  deren angeregte Zustände. R ist ein Relaxations- und Elektrontransferprozess vom ersten Photosystem auf das zweite.  $\Delta G_H$  sind freie Enthalpiebeiträge zur Nukleation und Desorption von  $H_2, O_2$ .

Dieses Schema ist sehr ähnlich dem heute akzeptierten Verlauf der Photosynthese (s. auch Abb. 13). Auch die Randbedingungen sind fast die gleichen: Für die Photosynthese gilt  $\Delta E^0 = 1.28 \text{ V}$ , also ist ebenfalls ein Zweiphotonensystem mit Sensibilisierung (Chlorophyll) nötig. Die Redoxpartner sind  $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-2e^-} 1/2\text{O}_2$ ;  $\text{CO}_2 \xrightarrow{+4e^-} \text{CHOH}$ , und es sind 4 Elektronen statt zwei zu übertragen, insgesamt also 8 Photonen für die Assimilation eines  $\text{CO}_2$ -Moleküls nötig.

2. Kohlendioxid-Reduktion:

Dieser Vorgang



( $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + \text{O}_2$  kommt kaum in Frage, da kondensierter Kohlenstoff = Graphit für weitere Reaktionsschritte viel zu träge ist) ist abiotisch noch nicht überzeugend nachgewiesen worden (s.u.). Er käme technisch nicht in Frage, wenn man von der Luft mit einem Kohlendioxidgehalt von nur 0.035% ausgehen müsste wie die Pflanzen. Ein System aus einem grossflächigen, steuerbaren Kohlendioxidabsorber/Sonnenlichtkollektor samt nachgeschalteter Zuckerfabrik, wie es ein Baum mit grünen Blättern darstellt, wäre technisch viel zu teuer und heute auch nicht realisierbar. Es kann sich deshalb nur darum handeln, aus der Verbrennung oder thermisch aus Kalk gebildete hohe  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen zu verwenden, also z.B. einen organischen Brennstoff mit Sonnenenergie zu rekuperieren und dabei einen geschlossenen Kohlenstoffzyklus zu verwirklichen.

Die energetischen Bedingungen für eine direkte  $\text{CO}_2$ -Photolyse sind:

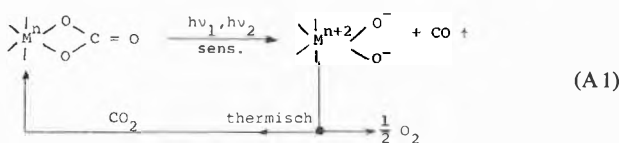


$$\Delta G^0 = 257.1 \text{ kJ/Mol} = 21.5 \text{ kK}$$

Es ist ebenfalls Sensibilisierung nötig:

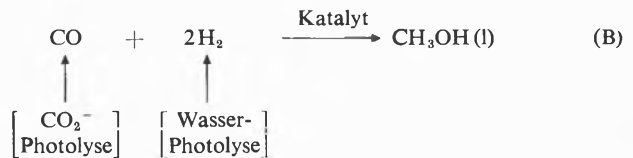
$$\left. \begin{array}{l} 2 \text{ Photonen} \\ 2 \text{ Elektronen} \end{array} \right\} \tilde{\omega}_{\text{min}} = 13.4 \text{ kK}; \lambda_{\text{max}} = 744 \text{ nm}$$

In kondensierter Materie, Lösung oder Adsorbat, ist die sensibilisierte Reaktion mit Carbonatokomplexen von Übergangsmetallen anscheinend gelungen [29]:



Sie besteht darin, dass z. B.  $h\nu_1, h\nu_2$  in einem binuklearen Komplex in Charge-Transfer-Banden absorbiert werden. Da die Randbedingungen bezüglich der Ausnützbarkeit des sichtbaren Spektrums fast gleich sind wie im Falle der Wasserphotolyse, wird die  $\text{CO}_2$ -Photolyse besondere Vorteile aufweisen müssen (die heute noch nicht bekannt sind), damit sie konkurrenz-

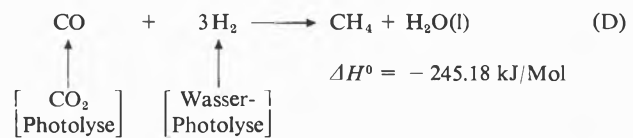
fähig ist; denn die Speicherung von Kohlenmonoxid CO wirft die gleichen Probleme auf wie jene von Wasserstoff. Beides sind permanente Gase und Adsorptions- oder Chemisorptionsspeicher vorläufig noch teuer. (Für  $\text{H}_2$ : Hydridspeicher wie  $\text{MgH}_2, \text{TiFeH}_x, \text{LaNi}_5\text{H}_2$  und  $\text{NH}_3$  (s.u.); für CO:  $\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{CuCl}$ -Lösungen u. a. m.). Daher wird man in beiden Fällen günstige thermische Folgereaktionen anschliessen, um ein gutes Speichermaterial zu erhalten, z. B. die Methanolsynthese. Diese lässt sich auf bekannte Weise [41] wie folgt bewerkstelligen:



Wenn aber die Wasserphotolyse für diesen Prozess herangezogen werden muss, so lässt sich auch der  $\text{CO}_2$ -Reduktionsschritt damit ausführen:

		kJ/Mol
$\text{CO}_2$ -		
Reduktion:	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O(l)}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G^0 - 19.91 \\ \Delta H^0 - 2.89 \end{array} \right.$
Methanol-		
Synthese:	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G^0 - 28.95 \\ \Delta H^0 - 128.03 \end{array} \right.$
Total	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O(l)}$	(C)

In beiden Fällen hat man für die Bequemlichkeit eines gut lagerfähigen Speicherproduktes Verluste zu bezahlen. Sie betragen für Reaktion (B) bei Verbrennung von zuerst synthetisiertem  $\text{CH}_3\text{OH}$  gegenüber der direkten Verbrennung von CO und  $2\text{H}_2$ : 15%, bei Reaktion (C) 15.3%. Energetisch sind (B) und (C) daher fast gleichwertig. Man wird die Wahl somit von der günstigeren verfahrenstechnischen Lösung abhängig machen, falls der photochemische Prozess (A) oder (A1) etwa gleichzeitig mit der Wasserphotolyse befriedigend verwirklicht werden kann. Es gibt noch einen dritten, verfahrenstechnisch gelösten Weg – die Methansynthese:



Gleichung (D) repräsentiert die schon erwähnte Adam-Eva-Reaktion, die nach rechts Wärme liefert, nach links Wärme speichert. Da  $\text{CH}_4$  ebenfalls ein permanentes Gas ist, Chemisorptionsspeicher dafür jedoch nicht bekannt sind und die Wärmespeicherverluste gegenüber  $\text{CO} + 3\text{H}_2$  hier 21.1% betragen, besteht kein Vorteil gegenüber (B) und (C).

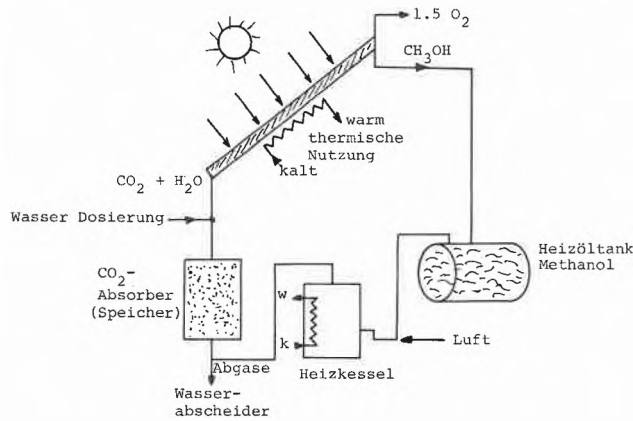
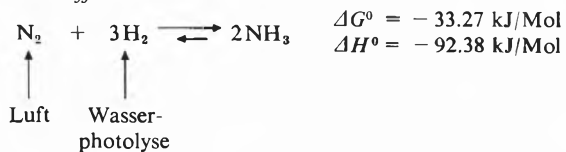


Abb. 9: Schema einer photochemisch-thermischen Heizung mit geschlossenem CO<sub>2</sub>-Kreislauf.

### 3. Stickstoff-Reduktion:



Die Ammoniaksynthese ist bei NP (Normaldruck = 1 Atm) bis 180 °C exergonisch und weit darüber hinaus exotherm. Sie kann somit nicht zur primären Sonnenenergiespeicherung dienen. Trotzdem muss sie in diesem Zusammenhang betrachtet werden: Die katalytische grosstechnische Haber-Bosch-Synthese (und die davon abgeleiteten Verfahren) ist wegen der Reaktionsträgheit des Stickstoffs und der kleinen Bildungsgleichgewichtskonstante bei hohen Temperaturen ein sehr erheblicher Energiekonsument: 1975 sind 36 Mio t NH<sub>3</sub> hergestellt worden, wovon etwa 30 Mio t bei 500 °C/200 Atm, woraus eine nichtgenutzte Abwärme (Reaktionsenthalpie, Kompressionsarbeit, Wärmeverluste) von etwa 100 TWh = 50% des Schweizerischen Energiekonsums (1973) entstanden ist. Diese Energie wird zu 2/3 in Form von Wasserstoff zugeführt, der heute aus Erdgas (CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O → CO + 3 H<sub>2</sub>, siehe (D), oben), Leichtbenzin, Koks (C + H<sub>2</sub>O → CO + H<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub> + C → 2 CO; CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) oder durch Wasserelektrolyse gewonnen wird, zu 1/3 als elektrische Energie (aus therm. Kraftwerken). Man könnte somit versuchen, mit Wasserstoff aus der Wasserphotolyse sowie durch photochemische Aktivierung der Umsetzung, die dann bei NPT (Normaldruck, -temperatur: p = 1 Atm, t = 25 °C) mit ausgezeichnetem Wirkungsgrad (Bildungs-Gleichgewichtskonstante bei 25 °C: 6.7 · 10<sup>5</sup>) stattfinden könnte, Energie einzusparen. Dafür sind noch Forschungsarbeiten nötig. In den letzten 15 Jahren sind auf dem Gebiet der abiotischen Stickstoff-Fixierung erhebliche Anstrengungen gemacht und auch Erfolge erzielt worden. Einige Labor-Modelle für NPT-NH<sub>3</sub>-Synthesen existieren [42]. In bezug auf photochemische Aktivierung sind noch kaum Arbeiten bekanntgeworden.

Ammoniak ist ein sehr brauchbarer Wasserstoffspeicher (17.6% H-Gehalt, Speicherdichte 0.136 kg Wasserstoff/L entsprechend etwa 1700 atm H<sub>2</sub>), der sich leicht flüssig lagern und transportieren lässt (10 Atm bei 26 °C). Nicht sensibilisiert wird NH<sub>3</sub> erst im kurzwelligen UV, sensibilisiert auch im Sichtbaren photolytisiert. Es wird thermisch bei ≥ 300 °C zu über 90% in die Elemente gespalten. Das gebildete Wasserstoff/Stickstoffgemisch dient z.B. als Brenn- oder Kraftstoff, der gegenüber der chemisch äquivalenten Menge reinen Wasserstoffs eine nur um 10.8% (Dissoziationsenthalpie des NH<sub>3</sub>) geringere Verbrennungswärme aufweist. Dieser Weg der Nutzung des Wärmeinhalts von NH<sub>3</sub> ist viel besser als seine direkte Verbrennung, welche giftige Stickoxide liefert (ausser bei sehr hoher Temperatur, Verwendung von reinem Sauerstoff und Flammenbildung). Man kann mit Ammoniakgas nach Verheizen auf 300 °C einen Otto-Motor betreiben und mit einem Tank üblicher Grösse nahezu die gleiche Reichweite erreichen wie mit Benzin [43] (vgl. jedoch Unfallsituation mit flüssigem Ammoniak).

### Zusammenfassung:

Die ausführliche Besprechung der drei Beispiele ergibt folgendes: Die Beherrschung der Wasserphotolyse mit gutem Wirkungsgrad ist der entscheidende Schritt zur photochemischen Gewinnung eines Brennstoffs. Anschliessend lässt sich die CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung durch Methanol-Synthese oder die photochemisch aktivierte Ammoniak-Synthese anschliessen.

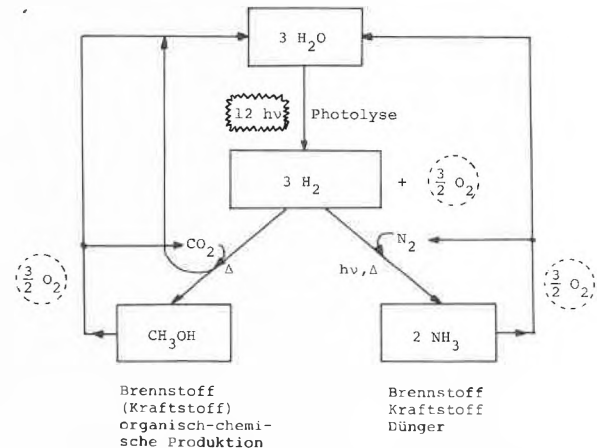


Abb. 10: Vollständig regenerativer, auf der Wasserphotolyse aufgebauter Materialzyklus. Er liefert Brennstoff für Heizung, Kraftstoff für Elektrizitätserzeugung, Dünger für die Landwirtschaft und ein Rohprodukt für die Erzeugung sämtlicher Güter der organisch-chemischen Industrie. Ausgangsprodukte sind Wasser, Luft und Kalk. Angetrieben wird der Zyklus durch Sonnenenergie.

Die gesamte Kette ist *vollständig regenerativ*, indem erstens der bei der Wasserphotolyse erzeugte Sauerstoff bei der Verbrennung von Methanol/Ammoniak gerade wieder verbraucht und dabei zweitens auch Wasser, Stickstoff und CO<sub>2</sub> zurückgewonnen werden. Somit verschwindet die Umweltbelastung mit chemischen Abfallstoffen. Sie verschwindet auch bezüglich Abfallenergie, da ja lediglich auf dem Weg der spon-

tanen Degradation der Sonneneinstrahlung eine vergleichsweise äusserst geringfügige Verzögerung eintritt, welche die hochorganisierten Lebewesen als dissipative Strukturen erhält, und keine zusätzlichen Energien (fossile Brennstoffe, Kernenergie) in das Ökosystem gepumpt werden. Da schliesslich als Ausgangsmaterialien nur Wasser, Luft und Kalk (für  $\text{CO}_2$ ) – regenerativ! – nötig sind, wird die *Wasserphotolyse mit grosser Wahrscheinlichkeit die endgültige Lösung der Energieversorgung unserer Spezies* bei einer unvermeidlichen Schrumpfung und Plafonierung der Bevölkerung sein. Über Methanol wird auch ein für die gesamte organisch-chemische Produktion brauchbarer organischer Rohstoff erzeugt.

Als Randbemerkung sei angefügt, dass die Material- und Energiekette über die grünen Pflanzen ganz genau dieses Schema benutzt (vertausche Methanol mit Glucose). Wäre die Population unserer Spezies mit dieser Kette im Gleichgewicht, so wäre dieser Bericht und vieles andere unnötig. Da der Mensch heute einen Energieverbrauch hat, der 25% der jährlichen globalen Photosyntheserate entspricht, ist es ausgeschlossen, dass die Pflanzenkette den durch fossile Brennstoffe unterhaltenen Verbrauch decken könnte. Es ist auch zeitlich und vielleicht prinzipiell ganz unmöglich, in den nächsten 25 Jahren die pflanzliche Rohproduktion um 25–30% zu steigern. Ebenso wenig ist denkbar, dass die abiotische Wasserphotolyse in dieser Zeit einen genügenden Beitrag zum Energiebedarf liefern könnte. Somit ist es ohne jeden Zweifel notwendig, im nächsten Vierteljahrhundert, während die Ölreserven versiegen, neben Kohle (aber  $\text{CO}_2$ -Problem!) vor allem *Kernenergie* bereitzustellen. Diesem Schluss kann sich sine ira et studio niemand entziehen, der nicht, mit Tabus belastet, in die durch Energiemangel bewirkte Katastrophe ziehen will.

Da die Kernenergie ebenfalls erschöpfbar ist (hierbei ist das Prinzip im Vergleich zum Zeitraum biologischer Evolution wichtig [44]) und langlebige intensive Radioaktivität auch bei guter Technologie ihrer Abschirmung («Beseitigung» gibt es nicht) der schlimmste Feind lebender Organismen ist, sollte sie nur vorübergehend und mit Mass eingesetzt werden. Dasselbe trifft für die noch nicht funktionierende Kernfusion zu. Beide Energiequellen produzieren nichtsolare Abwärme, welche bei genügendem Ausmass klimatische Veränderungen bewirkt. Der wohl wichtigste Grund für eine mit Umsicht zu entwickelnde Kernenergie ist der Umstand, dass ein damit weiterhin ermöglichtes unkontrolliertes Wachstum der menschlichen Population von diesem Planeten und unserer Natur nicht verkraftet werden kann und demnach zu einer durch Energieüberfluss produzierten Katastrophe führen würde. Es gilt, eine rationale Strategie zwischen Mangel und Überfluss zu finden, welche beide nach alter biologischer Tradition zum Untergang einer Spezies führen können.

Die Wasserphotolyse ist somit nicht eine Alternative zu jetzt genutzten Energiequellen, sondern die einzige, langfristig unschädliche Lösung des Energieproblems. Sie kann abiotisch oder photobiologisch erfolgen. In 2.4. folgt die Übersicht der abiotischen, in 3. der photobiologischen Prozesse.

#### 2.4. Wissenschaftlich-technischer Stand der abiotischen Wasserphotolyse

Zum Vergleich wird im Schema Abb.11 der Begriff Photolyse auf «Wasserzerlegung durch Sonnenenergie» erweitert [45]:

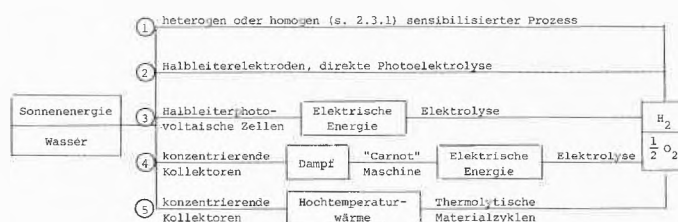


Abb. 11: Fünf Vorschläge für die Wasserzerlegung durch Sonnenenergie.

Unter diesen sind bestimmt ④ und wahrscheinlich auch ⑤ nur für grosse Sonnenenergiezentralen geeignet. ① bis ③, vor allem ① und ② sind in dezentralen (Hausdach) wie in zentralen Anlagen einsetzbar. ③ kann noch um die *photogalvanischen Prozesse* erweitert werden. Wir streben keine ingenieurmässige Vergleichskalkulation an. Diese wäre heute noch auf weitgehende Spekulationen angewiesen. Wir besprechen im folgenden nur ① und ②. Die Methode ③ ist gelöst. Ihre Einsetzbarkeit hängt von den Fortschritten ab, die in der ökonomischen Herstellung grosser Flächen polykristalliner Siliziumzellen erzielt werden [46]. Gelingt es, ihren Wirkungsgrad und jenen der Wasserelektrolyse (Überspannungsproblem) erheblich zu verbessern, so ist ③ eine vernünftige Technologie [46a]. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass sie ebenso billig wie ① sein kann.

##### 2.4.1 Heterogene sensibilisierte, direkte Wasserphotolyse

1. *Metall-Zeolithe* [47,48]: Die Wasserspaltung ist erfolgreich mit Silberzeolithen. Die photochemische Sauerstoffproduktion ist praktisch quantitativ. Die Wasserstoffproduktion ist vorläufig noch thermisch, braucht Wärmezufuhr und ist erst bei etwa 500 bis 600°C quantitativ. Forschungsprobleme in Bearbeitung: Bessere Anpassung der Redoxpotentiale der Sensibilisatoren (Metallcluster) an das Substrat, Verhinderung der Cluster-Agglomeration, Erleichterung der  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Nukleation und Desorption. Der Prozess muss und kann bei NPT ablaufen (Beobachtungen in [47]). [Ladungstrennung durch elektrische Felder zwischen Kationen und Gitteranion].

2. *Ruthenium-Komplex Monoschichten* [20]: Mono-

molekulare Schichten aus substituierten tris-bipyridino-Ru(II)-Komplexen, wobei die Substituenten grosse Kohlenwasserstoffreste sind (z. B. 1,1'-distearyl-4,4'-dipyridino), werden evtl. zusammen mit Hilfsschichten auf Glasflächen aufgezogen. Ohne Wasser zeigen sie die unter 2.3.1. beschriebene orange Phosphoreszenz, die mit Wasser gequencht erscheint. Dabei soll sich nach *D. G. Whitten* et al. (1976) Wasserstoff und Sauerstoff mit guter Quantenausbeute entwickeln. Diese Arbeit ist seit einem Jahr vielfach nachvollzogen worden, s. *H. Kuhn* [20] (auch von Ciba-Geigy AG und General Electric, Schenectady [49]). Sie ist bisher nicht reproduzierbar gewesen. *Whitten* et al. [20] vermuten, dass eine nicht identifizierte Verunreinigung evtl. katalytisch wirksam sei. Der gegenwärtige Stand der Forschung ist somit unklar. Es ist fraglich, ob sich die Monolayer-Technik je für industrielle Produktion eignen wird. (Ladungstrennungsmechanismus unklar; das kooperative Verhalten ganzer orientierter Schichtdomänen scheint dafür verantwortlich zu sein.)

3. *Mizellare Systeme* [21, 50]: In den letzten Jahren ist die Idee häufig beschrieben worden, dass Mizellen aus oberflächenaktiven Stoffen mit + oder - polaren Gruppen Ionen oder Ladungszustände mit der umgekehrten Polarität von ihren Gegenionen isolieren können. Dadurch ist ein anschaulicher Mechanismus der Ladungstrennung gegeben, der bisher wohl am schlagendsten durch das folgende Experiment belegt worden ist: Natriummetall löst sich in flüssigem Ammoniak ohne Gasentwicklung auf. Gibt man in die intensiv blaue Lösung eine «molekulare Mizelle», ein Cryptand oder Kronenäthermolekül, so wird wegen der negativen Polarisierung seines inneren Hohlraums  $\text{Na}^+$  aus der Lösung entfernt. Die dabei gewonnene Madelungenergie genügt, um eine praktisch 100% ige Disproportionierung von  $2\text{Na}$  in  $\text{Na}^+$  und  $\text{Na}^-$  zu erreichen (Nachweis durch optische und NMR-Spektroskopie [50]). *A. Henglein* und *M. Grätzel* ist es gelungen, strahlenchemisch erzeugte solvatisierte Elektronen in Mizellen zu stabilisieren [21] und neuerdings auch lichtinduzierte Ladungstrennungen vorzunehmen [51]. Ganz ähnliche Ideen verfolgt *J. Wirz* mit etwas anderen Systemen [52]. Bisher sind noch keine konkreten Resultate zur Wasserphotolyse auf diesem Weg erschienen. Das Prinzip ist aber sehr interessant.

4. *Molekulare Tunnelbarrieren*: *H. Kuhn* hat 1972/74 eine äusserst interessante Vorrichtung zu einer lichtangetriebenen molekularen Elektronenpumpe in zweckmässig aufgebauten Monoschichtsystemen beschrieben [53]. Die Idee beruht teilweise auf dem bekannten Försterschen Mechanismus der Übertragung von Energie von einem lichtangeregten Donor auf einen Akzeptor durch ein Dielektrikum hindurch: Der Donor ist ein Farbstoffmolekül, das als Absorber dient. Das angeregte Elektron wird dann durch eine  $\pi$ -Kette weitergeleitet und damit von der Elektronensenke am Ort der Anregung getrennt. Rekombination wäre nur durch Tunneleffekt möglich, der bei den auftretenden Di-

stanzen von  $> 20 \text{ \AA}$  beliebig unwahrscheinlich wird. Diese Anordnung ist erfolgreich [54]. Sie ist potentiell in der Lage, die Wasserphotolyse zu bewirken, was aber noch nicht gezeigt worden ist.

5. *Farbstoff/Enzym-Systeme*: *J. R. Bolton* et al. [55] haben Farbstoffsysteme gefunden, die bei Lichtanregung Elektronen auf Hydrogenase übertragen können, welche hierauf Wasserstoff aus Wasser freisetzt. Die Rezyklisierung unter Sauerstoff-Abscheidung ist noch nicht gelungen.

6. *Weitere*: Viele weitere Arbeiten sind im Gang oder vorgeschlagen worden [56]. Die US ERDA finanziert heute Forschungsarbeiten im Umfang von etwa 30 Mio \$/a auf diesem Gebiet [57]. Es besteht kein Zweifel, dass gute Lösungen gefunden werden; denn es gibt keine Naturgesetze, die dagegen sprechen, und die Forschung hat in dem bisher völlig vernachlässigten Gebiet erst begonnen.

#### 2.4.2 Photoelektrolyse mit Halbleiterelektroden

Bestrahlt man gewisse Halbleiterelektroden mit Licht, das kürzerwellig als die Absorptionskante ist, also ein  $\Delta E_1$  von mindestens der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband überbrücken kann, Abb. 5, 6, so ist evtl. ein Photoredoxprozess des an die Elektrode grenzenden Substrats, also Wasser, möglich. Dies wurde erstmals erfolgreich durch *Fujishima, Honda* et al. [58] mit Titandioxid-Elektroden  $\text{TiO}_2$  gezeigt. Der Wirkungsgrad ist jedoch sehr klein, weil  $\text{TiO}_2$  unsensibilisiert nur unterhalb 400 nm absorbiert. Seither ist dieses Gebiet durch Dutzende von Arbeiten erhellt worden, von denen die wichtigsten unten kurz erwähnt seien. Die allgemeingültigen Gesetzmässigkeiten für diese Prozesse haben *H. Gerischer* und Mitarbeiter [59] beschrieben.

Tabelle 2.3: Photoelektrolytische Systeme

Elektrode	Grenzwellenlänge [nm]	Wasserspaltung Q %	Literatur
$\text{TiO}_2$	UV	0.1 (ohne $\Delta V$ )	[60]
$\text{TiO}_2$ (doped)	< 410	1.4	[61]
$\text{SnO}_2$ (: Sb)	254	90	[62]
$\text{ZnO}$ (: Sens)	< 385	?	[63]
CdS/Se	> 420	< 9	[64]
$\text{TiO}_2$ (doped)	< 400	20 %	[65]
$\text{SrTiO}_3$	< 400	25 %	[66]
$\text{WO}_3$	< 450	gut	[67]
Si (p-type)	vis	?	[68]
$\text{MnTiO}_3$	< 400		[69]
$\text{FeTiO}_3$	< 450	gut	[69]
$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$	< 550	gut	[70]
$\text{Fe}_2\text{TiO}_5$			

Die Hauptprobleme sind anhand von Abb. 12 identifizierbar:

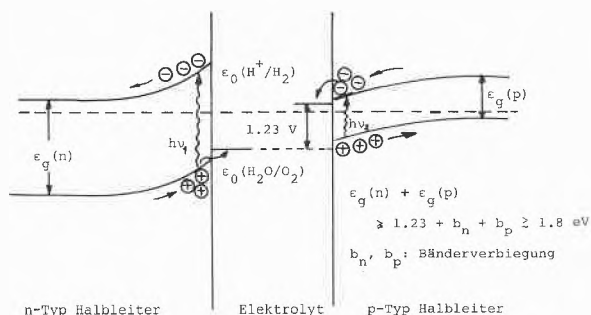


Abb. 12: Photoelektrolyse mit zwei Halbleitern, welche ein abgestimmtes Paar und mit zwei Absorbern einen guten Wirkungsgrad ergeben.

- Die beiden Bandlücken, durch  $h\nu_1$  und  $h\nu_2$  angegeben, müssen im kürzer- und längerwelligen *sichtbaren* Bereich liegen, damit ein genügender Wirkungsgrad entsteht. Der Wert  $Q$  auf Tabelle 2.3 ergibt nur die Effizienz bezüglich der absorbierten Strahlung. Solche Halbleiterelektroden sind durch Dotierung oder adsorbierte Schichten herstellbar, heute aber noch nicht mit genügender Qualität bekannt (s. u.).
- Ganz unerwartet grosse Probleme ergibt die *Photokorrosion* an den Oxid-Elektroden der Tabelle 2.3. Im Betrieb scheinen die Elektroden in kürzester Zeit von Lochfrass durchsetzt. Wie man diesem Problem zuleibe rücken kann, zeigt [67].

Ein sehr interessantes photoelektrochemisches System hat vor kurzem *H. Tributsch* gefunden, die p-MoS<sub>2</sub>-Schichtgitterelektrode [71], die theoretisch bis 24% Wirkungsgrad hat. Es ist jedoch erst 1% erreicht worden. Dafür ist bei monatelangen Versuchen kein Hinweis auf Photokorrosion nachweisbar. Andere Systeme aus WS<sub>2</sub> usw. sind in Prüfung.

*Kommentar:* Es ist noch ungewiss, ob die Photoelektrolyse mit dem Prozess ③ auf Abb. 11 konkurrieren können wird. Die Disulfidschichtelektroden nach Tributsch wären so preiswert wie CdS/Se photovoltaische Zellen, also billiger als Siliziumzellen und bedeutend effizienter als jene.

#### 2.4.3 Photogalvanische Zellen

Diese Zellen erzeugen aus Sonnenlicht mit einem Photoredoxprozess mit Hilfe eines Farbstoffs, Elektroden und einem Elektrolyten eine elektrische Spannung und einen Strom, also ganz ähnlich wie photovoltaische Solarzellen. Der Unterschied besteht darin, dass es sich nicht um Festkörper sondern Lösungssysteme handelt.

Typische Vertreter sind die schon lange bekannten Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Thionin-Reaktionen [72], zu denen grundsätzliche Überlegungen [73] angestellt worden sind. Ferner ist kürzlich eine Arbeit mit Ru-Komplexen erschienen [74], die sich allerdings durch einen verschwindend kleinen Wirkungsgrad auszeichnet. Mit Rhodamin B sind bessere Resultate erhalten worden [75].

Insgesamt geben die gegenwärtig bekannten Realisa-

tionen von photogalvanischen Zellen mit etwa 0,05% Wirkungsgraden keinen besonderen Anlass, auf grosse Erfolgsmöglichkeiten zu hoffen. Das kann sich jedoch ändern, wenn die Technik selektiver, keramischer Elektroden Fortschritte macht [76].

#### 2.5 Literatur

- 1 Z. B. F. Zwicky: Morphological Astronomy, Springer 1957, Chapt. 1.
- 2 D. P. Schwendiman und Ch. Kutal: Inorganic Chem. 16 (1977) 719;  
R. R. Hautala, J. Little und E. Sweet: paper G8, Int. Conf. Photochem. Conv. und Storage of Sol. Energy, Aug. 24–28, 1976, Canada;  
H. Hogeveen, H. C. Vogler: J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 2486;  
K. C. Bishop: Chem. Rev. 76 (1976) 461;  
W. G. Dauben und R. L. Cargill: Tetrahedron 15 (1961) 197;  
B. C. Roquette, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3700;  
J. Phys. Chem. 69 (1961) 2475;  
G. Schrauzer und S. Eichler: Chem. Ber. 95 (1963) 2764.
- 3 W. H. F. Sasse et al.: Tetrahedron Lett. 1965, 3373.
- 4 R. C. Cookson, J. Hudec und R. O. Williams: Tetrahedron Lett. 22 (1960) 28;  
P. E. Eaton und T. W. Cole Jr.: J. A. C. S. 86 (1964) 962, 3157.
- 5 H. Schmid et al.: Helv. chim. acta 51 (1968) 1628.
- 6 Splitter und M. Calvin: US NSF RANN Workshop "Current State of Knowledge concerning Photochemical Formation of Fuel", Boston, Sept. 1974.
- 7 M. D. Archer: Photochemical Aspects of Solar Energy Conversion, Photochemistry, Spec. Periodic. Reports, The Chemical Soc. London, Vol. 6, Chapt. V, 1975.
- 8 R. G. Dickenson und W. P. Baxter: J. A. C. S. 50 (1928) 774.
- 9 E. J. Bowen und J. F. Sharp: J. Chem. Soc. 127 (1925) 1026.
- 10 W. A. Noyes und P. A. Leighton: The Photochemistry of Gases, Reinhold, 1941.
- 11 R. Luther: Z. phys. Chem. 30 (1899) 628.
- 12 E. J. Hartung: J. Chem. Soc. 121 (1922) 682; 125 (1924) 2198.
- 13 E. J. Hartung: J. Chem. Soc. 1926, 1349.
- 14 E. Baur und A. Rebmann: Helv. chim. acta 4 (1921) 16.
- 15 Farrington Daniels: Direct Use of the Sun's Energy, Ballantine, N. Y., 1964, reprinted 1975.
- 16 G. B. Kistiakowsky: J. A. C. S. 49 (1927) 976; Trans. Farad. Soc. 27 (1931) 404.
- 17 M. Trautz et al.: Z. anorg. Chem. 88 (1914) 285; 97 (1916) 241; 110 (1920) 237; 136 (1924) 1;  
W. Krauss und M. Saracini: Z. physik. Chemie A178 (1937) 245;  
H. Gershinowitz und H. Eyring: J. A. C. S. 57 (1935) 985;  
O. S. Neuwirth: J. Phys. Chem. 63 (1959) 17;  
R. J. Marcus und H. C. Wohlers: Solar Energy 4 (1960) 1.
- 18 Vgl. H. T. Witt: Quarterly Rev. of Biophysics 4 (1971) 365 bis 477.
- 19 H. TiTien: Bilayer Lipid Membranes (BLM), theory and practice, Quantum Phenomena, Chapt. 9 (1974); Ultra thin barriers and solar energy conversion, paper F1 in Int. Conf. Photochem. Conv. Storage Solar Energy, London, Canada, 1976.
- 20 H. Kuhn: Chem. Phys. Lipids 8 (1972) 401;  
U. Schoeler, K. H. Tews, H. Kuhn: J. Chem. Phys. 61 (1974) 5009;  
E. E. Polymeropoulos, D. Möbius und H. Kuhn: J. Chem. Phys. submitted for publication 1977;  
K. P. Seefeld, D. Möbius und H. Kuhn: Helv. chim. acta, 1977, in print;  
G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch und D. G. Whitten: J. A. C. S. 98 (1976) 2337 und die gleichen: J. A. C. S. 99 (1977) 4947.
- 21 A. Henglein und M. Grätzel: Electron Transfer in hetero-

- geneous Systems, paper B1, Int. Conf. Photochem. Conv. Storage Solar Energy, London, Canada, 1976;  
*M. Grätzel, A. Henglein et al.*: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 79 (1973) 475; 80 (1976) 294, 547; 81 (1977) 816, 821.
- 22 Vgl. z.B. *R. M. Moore* (RCA): Cost prediction for photovoltaic Energy Sources, *Solar Energy* 18 (1976) 224–34.
- 23 Vgl. *H. Gerischer*: Electrochemical Photo- and Solar Cells, *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* 58 (1975) 263–74.
- 24 *G. Calzaferri*: Sind molekulare Photodioden herstellbar?, unpubliziertes Manuskript, Bern 1977.
- 25 *S. Leutwyler, E. Schumacher*: Photochemical Cleavage of Water with Silver Zeolite, *Chimia* 31 (1977) 475.
- 26 *M. S. Wrighton, D. S. Ginley, P. T. Wolczanski, A. B. Ellis, D. L. Moore und A. Linz*: Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72 (1975) 1518.
- 27 *C. Creutz und N. Suttin* (Brookhaven N.L.): Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72 (1975) 2858;  
*C. T. Lin und N. Suttin*: J. Phys. Chem. 80 (1976) 97.
- 28 *H. D. Gafney und A. W. Adamson*: J. Chem. Ed. 52, 480 (1975);  
*J. E. Martin, E. J. Hart, A. W. Adamson, H. D. Gafney und J. Halpern*: J. A. C. S. 94 (1972) 9238.
- 29 *L. Moggi et al.*: Istituto Chimico «G. Ciamician», Univ. di Bologna, paper E1, Int. Conf. Sol. En. London, Canada, 1976.
- 30 *K. R. Mann, N. S. Lewis, H. B. Gray*: J. A. C. S. 98 (1976) 7461;  
*C&EN* 1977, Aug. 1, p. 15/16.
- 31 *L. J. Heidt, M. E. Smith*: J. A. C. S. 70 (1948) 2486;  
*Heidt und A. F. McMillan*: ibid 76 (1954) 2135;  
*T. J. Sworski*: ibid. 79 (1957) 3655.
- 32 *R. J. Marcus*: Science 123 (1956) 399.
- 33 *F. S. Dainton und D. G. L. James*: Trans. Farad. Soc. 54 (1958) 650.
- 34 *V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta und M. Glezia*: Science 189 (1975) 852;  
*Chimica e Industria* 56 (1974) 129.
- 35 *S. R. Cooper und M. Calvin*: Science 185 (1974) 376.
- 36 *S. Chen, N. N. Lichtin, G. Stein*: Science 190 (1975) 879;  
*D. D. Davis und K. L. Stevenson*: Science (1976) Cu(I)-chloro- and bromo complexes (preprint) and *C & EN* 1976, Sept. 13, p. 17.
- 37 *S. N. Paleocrassas*: *Solar Energy* 16 (1974) 45.
- 38 *S. G. Talbert, D. H. Frieling, J. A. Eibling und R. A. Nathan* (Battelle Columbus), *Solar Energy* 17 (1975) 367.
- 39 *M. M. Eisenstadt und K. E. Cox*: *Solar Energy* 17 (1975) 59.
- 40 *H. Kuhn, D. Möbius und H. Bücher*: Spectroscopy of Monolayer Assemblies; in *Phys. Methods of Organic Chemistry*, Vol. I, *A. Weissberger und B. Rossiter* ed.: J. Wiley, 1972, S. 511–701.
- 41 Die Methanolsynthese  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$  wird schon lange grosstechnisch bei höheren Temperaturen und Drucken katalytisch vollzogen, vgl. z.B. *P. H. Groggins*: Unit Processes in Organic Synthesis, 3rd ed., 1947, p. 540–544. Die Reaktion ist exotherm und wird daher bei höheren Temperaturen immer endergonischer, so dass mit hohen Drucken eine genügende Gleichgewichtskonstante erzwungen werden muss. Auch hier wäre deshalb ein lichtinduzierter Prozess (photoassisted reaction) von sehr hohem Wert und ein wichtiges Forschungsziel.
- 42 *C. Perrin, R. Chevrel und M. Sergent*: J. Solid State Chem. 19 (1976) 305;  
 die gleichen *CR. Acad. Sci. Ser. C* 280 (1975) 949;  
*J. M. Vandenberg und D. Brasen*: J. Solid. State Chem. 14 (1975) 203;  
 ferner kürzliche Conf. on Genetic Engineering for Nitrogen Fixation, Brookhaven Natl. Lab., 1977.
- 43 Erfolgreiche Versuche mit Ammoniak-Automobilen (General Motors) sind schon vor Jahren gemacht worden. Sie sind heute gegenüber benzingetriebenen Autos natürlich nicht konkurrenzfähig.
- 44 *Fred Hoyle*: Ten faces of the universe, Freeman, San Francisco (1977). In Kapitel 10, p. 175–203, ist ohne jedes Vorurteil die bei weitem tiefeschürfundeste Darstellung der Energieproblematik der Menschheit enthalten, die der Schreiber bisher gelesen hat.
- 45 Vgl. *M. M. Eigenstadt und K. E. Cox*: *Solar Energy* 17 (1975) 59.
- 46 *B. Chalmers*: The photovoltaic Generation of Electricity, *Sci. Amer.* 235 (4), Oct. 1976, p. 34–43;  
*R. E. Moore*: Cost Predictions for Photovoltaic Energy Sources, *Solar Energy* 18 (1976) 224–234.
- 46a *E. N. Costogoe, R. K. Yasui*: *Solar Energy* 19 (1977) 205.
- 47 *S. Leutwyler*: Sensibilisierung der Wasserphotolyse in einigen anorganischen Systemen, Lizentiatsarbeit, Bern 1973;  
*E. Schumacher und S. Leutwyler*: 3. Symp. Schweiz. Ges. für Sonnenenergie, Zürich 1.12.1975, Konferenz Abstracts p. 141–51;  
*S. Leutwyler und E. Schumacher*: *Chimia* 31 (1977) 475;  
 vgl. *E. Schumacher und G. Calzaferri*: Projekt Nr. 4.099 bis 0.76.04 NFP «Energie».
- 48 *P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven und H. K. Beyer*: J. C. S. Chem. Comm. 1977, 128.
- 49 *S. J. Valenty und G. L. Gaines Jr.*: J. A. C. S. (1977) in print.
- 50 *J. L. Dye*: J. Chem. Ed. 54 (6), Juni (1977); *Sci. Amer.* July 1977, p. 92.
- 51 *R. Scheerer und M. Grätzel*: Ber. Bunsenges. 80 (1976) 979;  
*B. A. Alkatis und M. Grätzel*: J. A. C. S. 98 (1976) 3549;  
 ferner evtl. Isolierung solvatisierter Atome, vgl. *A. Henglein*: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81 (1977) 556.
- 52 Vgl. NFP Projekte *M. Grätzel*: Nr. 4.061.0.76.04 und *J. Wirz*, Nr. 4.141.0.77.04.
- 53 *H. Kuhn*: Chem. Phys. Lipids 8 (1972) 401;  
*U. Schoeler, K. H. Tews, H. Kuhn*: J. Chem. Phys. 61 (1974) 5009.
- 54 *E. E. Polymeropoulos, D. Möbius und H. Kuhn*: J. Chem. Phys. 1977, in print.
- 55 *S. Markiewicz, M. C. Chan, R. H. Sparks, C. A. Evans und J. R. Bolton*: paper E7, Int. Conf. Photochem. Conv. Stor. Sol. En. Aug. 1976, London, Canada;  
 vgl. auch *J. L. Fox*, *C & EN*, Aug. 1, 1977, p. 15/16.
- 56 Vgl. die demnächst erscheinenden proceedings verschiedener Konferenzen (Aug. 1976, London, Canada; 1977 Frankfurt u. a. m.).
- 57 Pers. Mitteilung der ERDA-Leitung (*A. Weinberg*): We would like to spend more money on this research, but there is not yet enough qualified manpower available.
- 58 *A. Fujishima, E. S. Sugiyama und K. Honda*: Bull. Chem. Soc. Jap. 44 (1971) 304;  
 ibid. 44 (1971) 1148;  
*Nature* 238 (1972) 37–38.
- 59 *H. Gerischer und F. Willig*: Structure and Bonding: Reaction of Excited Dye Molecules at Electrodes, 1976, p. 32–84;  
*H. Gerischer*: paper C1, Int. Conf. Photochem. Conv. Stor. Sol. En. Aug. 1976, London, Canada; *H. Gerischer*: *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* 58 (1975) 263.
- 60 *T. Ohnishi, Y. Nakato und H. Tsubomura*: Ber. Bunsenges. 79 (1975) 523.
- 61 *M. S. Wrighton et al.*: Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72 (1975) 1518.
- 62 *M. S. Wrighton et al.*: J. A. C. S. 98 (1976) 44.
- 63 *A. Fujishima, T. Iwase, K. Honda*: J. A. C. S. 98 (1976) 1625.
- 64 *A. B. Ellis, S. W. Kaiser, M. S. Wrighton*: J. A. C. S. 98 (1976) 1635.
- 65 *J. G. Mavroides, D. I. Tschernev, J. A. Kafalas, D. F. Kolesar*: Mat. Res. Bull. 10 (1975) 1023.
- 66 *J. G. Mavroides, J. A. Kafalas und D. F. Kolesar*: Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 241.
- 67 *G. Hodes, D. Cahen, J. Manassen*: *Nature* 260 (1976) 312.
- 68 *R. M. Candea, M. Kastner, R. Goodman, N. Hickok*: J. Appl. Phys. 47 (1976) 2724.

- 69 M. A. Butler und D. S. Ginley: Chem. Phys. Lett. 1977, in print.
- 70 D. S. Ginley, M. A. Butler: J. Appl. Phys. 1977, in print.
- 71 H. Tributsch: Ber. Bunsenges. 81 (1977) 361.
- 72 M. D. Archer: J. Appl. Electrochem. 5, 17 (1975);  
M. D. Archer und J. Alberty-Oxford (im Druck);  
G. Calzaferri und H. R. Grüniger: Chimia 31 (1977) 58;  
Z. Naturforsch. 32a, (1977) 1036;  
N. N. Lichtin: paper D1, Conf. Sol. En., Aug. 1976, London, Canada.
- 73 G. Calzaferri: in Symposium Report on Photosynthetic Oxygen Evolution, Tübingen (1977);
- 74 A. v. Zelewsky et al.: Chimia 31 (1977) 180.
- 75 T. I. Quickenen, G. K. Yim: Solar Energy 19 (1977) 283.
- 76 Siehe G. Calzaferri, H. R. Grüniger in Projekt Nr. 4.099.0.76.04 N.F.P. Energie, Helv. chim. acta 67 (1978) 950, Z. Naturforsch. 32a (1977) 1036.

### 3. Photobiologische Umwandlung und Speicherung der Sonnenenergie

#### 3.0 Allgemeines [1]

Einige Randbedingungen sind folgendermassen zu resümieren:

- Der Speicherwirkungsgrad bezüglich des ganzen Sonnenspektrums durch die grünen Pflanzen ist unter 1%, im Mittel 0,1-0,2%, also ein sehr bescheidener Bodennutzungsgrad.
- Die pflanzliche Photosynthese ist jedoch die Grundlage fast allen organischen Lebens auf diesem Planeten. Sie ermöglicht die Herstellung hochwertiger Energiespeicher (Nahrung, Holz usw.) aus Wasser, Luft und Kalk (der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Atmosphäre stellt sich zwischen festen und gelösten Carbonaten des Meeres ein). Sie hat zum Aufbau der fossilen Brennstoffreserven geführt, deren rapider Verbrauch in den letzten Jahrzehnten zu einer anderweitig bisher nicht aufrechterhaltbaren Überpopulation der Spezies homo sapiens Anlass gegeben hat. Schliesslich ist die Photosynthese regenerativ; sie erzeugt auch den Sauerstoff, den die Lebewesen beim Energieverbrauch wieder aufnehmen. Die Netto-speicherrate beträgt heute etwa 10<sup>-4</sup> der Photosyntheserate («Umsatz»), vor allem durch Sedimentation organischen Materials auf den Meeresboden (später «fossile» Brennstoffe).
- Pflanzen sind so billige Solarkollektoren und chemische Fabriken, dass sie trotz dem sehr bescheidenen flächenmässigen Wirkungsgrad interessante Alternativen zu abiotischen Speicherprozessen abgeben: Es gibt keine einfachere Technologie, als einen photochemischen Speicher auszusähen, wachsen zu lassen und im Herbst zu ernten.
- Für den Energiebedarf liefern die Pflanzen heute nur den in einer konstant gehaltenen Forstwirtschaft pro Jahr abholzbaren Zuwachs und u. U. durch Fermentation organischer Abfälle (Biogas) gewinnbares Methan (vor allem in den Faulschlamm-Kläranlagen erzeugt, heute aber nicht konkurrenzfähig im Vergleich zu den Ölpreisen).

Abb. 13 zeigt das Speicherschema im Vergleich zu den im 2. Kapitel beschriebenen abiotischen Prozessen:

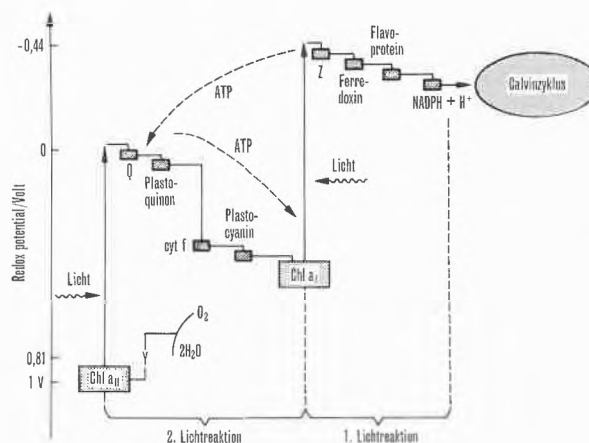


Abb. 13: Energiebilanz und Reaktionen bei den beiden Lichtreaktionen von Grünalgen und höheren Pflanzen. Chl a<sub>I</sub> und Chl a<sub>II</sub> sind die beiden Lichtabsorber. Y bei Chl a<sub>II</sub> ist ein Mangankomplex, der Wasser bindet und daraus Elektronen zu Chl a<sub>I</sub> verschiebt, wodurch Sauerstoff entsteht. Q, Plastochinon, cyt f (Cytochrom f), Plastocyanin sind flache Elektronenfallen auf dem Elektronentransportweg vom Photosystem II zum Photosystem I. Z, Ferredoxin, Flavoprotein transferieren Elektronen zu NADP unter Bildung von NADPH. ATP ist der nebenbei gebildete Energieträger, der mit NADPH im Calvinzyklus Kohlendioxid in eine Zuckermolekel einbaut (nach Physik in unserer Zeit 5, 1974).

#### 3.1 Energieproduktion

M. Calvin hat sich überlegt, welche Pflanzen geeignet sind, möglichst viel nutzbare Brennstoffe zu erzeugen:

- Kohlenwasserstoffe: Hevea [1]
- Zucker: Zuckerrohr [1]
- Glycerin: Salzseealgen [2]
- Wasserstoff: Anabaena cylindrica u. a. [3]

Maximale Sonnenenergiekonversion: 0,6%

Maximale Kohlenstoff-Fixierung: 1 kg/m<sup>2</sup>a (bei uns <sup>1/3</sup>)

Tabelle 3.1 zeigt die Jahresproduktion einiger Pflanzen:

Tabelle 3.1: Jahresproduktion einiger Pflanzen

Hevea	2.5 t Gummi/ha	0.2% der Sonnenenergie
Zuckerrohr	9.9 t Zucker/ha	0.5% der Sonnenenergie
	9.9 t Bagasse/ha	
	9.9 t Zucker	$\eta = 0.97 \rightarrow$ 4.9 t Äthanol 3 t Äthylen
Zuckerrübe	5.7 t Zucker/ha	wächst nicht über ganzes Jahr
	1.7 t Pulpe/ha	

Weltweit: 0.2-1 kg Kohlenstoff/m<sup>2</sup> a für grüne Pflanzen (0.1-0.5% Energieausbeute)

In welcher Weise man Cellulose besser nutzen könnte zeigt G. Chedd [4], und schliesslich überlegt sich G. Bylinski [5], dass man den Pflanzen eben beibringen müsse, wie sie Energie statt Nahrung erzeugen könnten (genetische Manipulation, z. B. Einbau der N<sub>2</sub>-fixierenden Gene [6], sowie durch Zucht).

Dieses Ziel wird tatsächlich von Biologen ernsthaft verfolgt [7], obwohl es doch heute noch grosse Populationen auf diesem Planeten gibt, die unterernährt sind. Wenn man freilich den Weizen direkt verwenden würde, anstatt ihn mit einem sehr schlechten Wirkungsgrad in Steaks zu verwandeln, gäbe es wahrscheinlich für alle genug zu essen. Dieser Zustand müsste erreicht sein, bevor man Ackerbaufläche zu «Energieplantagen» umfunktioniert.

### 3.2 Alternativen zur üblichen Landwirtschaft

Ein u.E. sinnvollerer Weg besteht darin, den Wirkungsgrad der herkömmlichen Landwirtschaft zu steigern. Dies ist in sehr erheblichem Umfang durch *Algenkulturen* gelungen [8]. Es liegen hierfür bereits jahrzehntelange Erfahrungen in Ländern vor, die durch unsere klimatischen Bedingungen überstreichen. In Kalifornien sind über 60 km<sup>2</sup> Algenteiche in Betrieb. Es handelt sich um 20 bis 30 cm tiefe offene Becken, die mit Suspensionen aus *organischen Abfällen* gefüllt werden. Mit Hilfe von Mikroorganismen, Algen und Sonnenlicht werden sie aufgearbeitet unter gleichzeitiger Verwandlung der organischen Substanz in Algen, die photosynthetisch den Sauerstoff für den geruchlosen Abbau der Mikroorganismen bereitstellen. Abb. 13 zeigt das Schema und Tabelle 3.2 vergleicht relevante Daten mit dem Ackerbau.

Tabelle 3.2: Algenkulturen, verglichen mit Ackerbau

50 km <sup>2</sup> liefern	<table border="0"> <tr> <td>1200 t Algen/Tag</td> <td rowspan="2">}</td> <td rowspan="2">der für eine gute Getreidefarm gültigen Werte</td> </tr> <tr> <td>2000 t Sauerstoff/Tag</td> </tr> </table>	1200 t Algen/Tag	}	der für eine gute Getreidefarm gültigen Werte	2000 t Sauerstoff/Tag
1200 t Algen/Tag	}	der für eine gute Getreidefarm gültigen Werte			
2000 t Sauerstoff/Tag					
mit einer Sonnenenergieausbeute von ca. 3 %					
Benötigte Landfläche	10 bis 20 %	}			
Wasserbedarf	10 %				
Energiebedarf (zusätzlich)	67 %				
Kapitalbedarf	20 %				
Menschliche Arbeit	2 %				
Proteinproduktion/Fläche	20- bis 100mal				

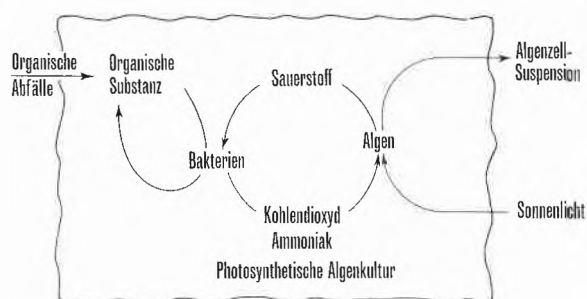


Abb. 14: Zyklen kontrollierter Photosynthese in Algenkulturen (nach W.J. Oswald: Solar Energy 15, 1973).

Die gewonnenen Algen können u.a. mit  $\eta = 0.35$  zu *Methan* fermentiert werden, wodurch ein *Erdgasersatz* mit dem totalen Sonnenenergie-Umwandlungsgrad von etwa 1.3% erhalten wird. Daneben fällt *Viehfutter* bzw. *Dünger* an.

Obwohl die Algenkulturen eine förderungswürdige Alternative zur herkömmlichen Landwirtschaft sind und wichtige, auch dezentralisierte Funktionen (Dorf, Haus) für die Abfallbeseitigung erfüllen können, dürften sie nur lokal und kaum in grossem Stil für die Energieproduktion in Frage kommen. Der Wirkungsgrad ist noch zu klein, jedoch sollen die Investitionen sehr gering sein, wie die Tabelle 3.2 im Vergleich zum Ackerbau zeigt. Vor allem die USA, Japan, die Bundesrepublik, die UdSSR und andere Ostländer bemühen sich um die Entwicklung und die Anwendung der Algentechnik.

### 3.3 Literatur

- 1 D. O. Hall: Photobiological energy conversion, announced in FEBS Letters 64 (1976) 6; ferner M. Calvin: Solar Energy by Photosynthesis, Science 184 (1974) 375; Am. Scientist 64 (1976) 270.
- 2 Arbeiten aus dem Weizmann-Institut mit *Dunaliella parva* (NZZ 12. Mai 1976, Nr. 110, S. 64).
- 3 J. R. Benemann und N. M. Ware: Science 184 (1974) 174; F. P. Healy: Planta 91 (1970) 220; A. Mitsui: Symp. Proc. Hydrogen Energy (T. Veziroglu ed.), Miami Beach, 1975, Plenum Press, N.Y.; K. K. Rao, D. Rosa, D. O. Hall: Biochem. Biophys. Res. Comm. 68 (1976) 21.
- 4 G. Chedd: New Scientist, March 1975, p. 572.
- 5 G. Bylinski: Fortune, Sept. 1976, p. 152-157.
- 6 A. J. Thomson: Nachrichten aus Chemie etc., 25 (1977) 238.
- 7 D. O. Hall: Will Photosynthesis solve the Energy Problem?, paper A1, Int. Conf. Solar Energy Conv. Stor., Aug. 1976, London, Canada.
- 8 W. J. Oswald: Solar Energy 15 (1973) 107.

Unsere Arbeiten auf diesem Gebiet werden durch das Nationale Forschungsprogramm auf dem Gebiete der Energie, Schweizerischer Nationalfonds, Projekt Nr. 4.099-0.76.04 unterstützt. Ich möchte meinen Kollegen und Mitarbeitern PD Dr. Gion Calzaferrri, S. Leutwyler, H. R. Grüniger und Barbara Sulzberger bestens für Diskussionen danken. Herr Dr. J.-C. Courvoisier, Institut Battelle, Genève, ermutigte mich zur Niederschrift dieses Aufsatzes, wofür ich ihm Dank schulde. Herr Dr. E. Kiener, Direktor des Eidg. Amtes für Energiewirtschaft, danke ich für die Erlaubnis, einen durch Auftrag seines Amtes entstandenen Bericht hier zum grossen Teil übernehmen zu können.

## 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.

### Push-Pull-Acetylene als Hilfsmittel zur Synthese von Säureamiden \*

Markus Neuenschwander \*\*, Ulrich Lienhard, Hans-Peter Fahrni und Beat Hurni

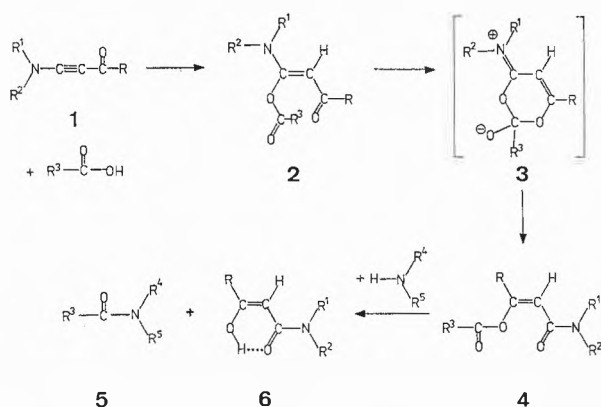
Institut für Organische Chemie, Universität Bern

#### Abstract

The thermal stability of push-pull-acetylenes **1** is improved by introduction of appropriate bulky substituents. Push-pull-acetylenes **1** react very easily with carbon acids. Addition of amines to the crude reaction product gives amides in an excellent yield by a simple "one-pot-procedure".

#### Einleitung

Push-Pull-Acetylene sind aus den entsprechenden Olefinen durch einfache Bromierungs-Dehydrobromierungs-Sequenz mit guten Ausbeuten zugänglich [2,3]. Sie haben sich als wertvolle Hilfsmittel zur Synthese von Push-Pull-Cyclobutadienen [4,5], Push-Pull-Cyclooctatetraenen [5,6], Polyolefinen [7] und Heterozyklen [3, 7–9] bestens bewährt. Wir zeigten, dass sich Halogenwasserstoffsäuren und Carbonsäuren bereits bei tiefen Temperaturen sehr leicht mit den Acetylenen **1** umsetzen, wobei für R=H und R=Alkyl eine quantitative Umlagerung zu 3-X-Acrylsäureamiden eintritt [3, 10, 11]. Sterischer Verlauf und Mechanismus sowohl der Addition von Säuren [12] als auch der Umlagerung der nur selten nachweisbaren *Michael*-Addukte **2** [13] wurden untersucht. Die Ergebnisse machen wahrscheinlich, dass die Reaktion **1** → **2** in einer stereoselektiven *trans*-Addition der Carbonsäure ans Acetylen



\* Eingegangen am 21. April 1978. Vorläufige Mitteilung, 13. Mitteilung über substituierte Aminoacrylderivate. 12. Mitteilung: [1].

\*\* Prof. M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

besteht, während die Umlagerung **2** → **4** über einen erstmals von Woodward et al. postulierten [14] Sechsring-Übergangszustand **3** verläuft.

In Analogie zu Inaminen [15,16] und Isoxazoliumsalzen [17,18] (die bei der Umsetzung mit Carbonsäuresalzen Enolester des Typs **4** ergeben) könnte die Reaktionsfolge **1** → **5** zur Synthese von Säureamiden und Peptiden herangezogen werden: Im Vergleich zu Inaminen sollte die Selektivität der Push-Pull-Acetylene zunehmen, während verschiedene Nebenreaktionen, die die Anwendungsbreite der Peptidsynthese nach Woodward und Woodman beeinträchtigen, bei Push-Pull-Acetylenen **1** und ihren Folgeprodukten **2–4** nicht eintreten können.

Eine soeben erschienene Arbeit über die Synthese von Enolestern aus Push-Pull-Acetylenen und deren Verwendung zur Bereitung von Thiol- und Selenolestern<sup>1</sup> [19] veranlasst uns, über den erfolgreichen Einsatz von Push-Pull-Acetylenen **1** zur Synthese von Säureamiden [20] und Peptiden [21]<sup>2</sup> kurz zu berichten.

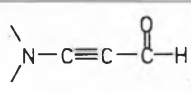
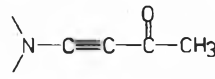
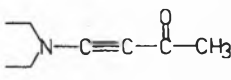
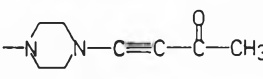
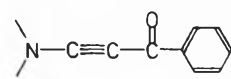
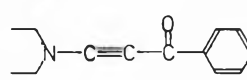
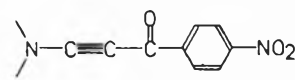
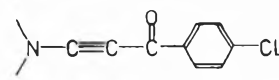
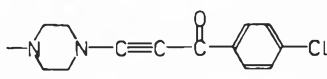
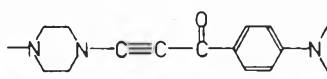
#### Synthese von Push-Pull-Acetylenen 1

Wichtige Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz eines Reagens in der Peptidsynthese ist neben der einfachen Zugänglichkeit auch eine genügende thermische Stabilität. Während reines Dimethylamino-propinal (**1a**) sich bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten oligomerisiert oder polymerisiert [22], ist 4-Dimethylamino-3-buten-2-on (**1b**) bei Raumtemperatur während Minuten stabil, kann aber nur bei –60° längere Zeit aufbewahrt werden [3]. Wir bereiteten deshalb eine Reihe von thermisch wesentlich stabileren Acetylenen **1c** bis **1k** (Tabelle 1). Durch Variation des Restes R sollte die Reaktionsfähigkeit des Acetylen **1** sowie der Säureaddukte **4** nach Wunsch beeinflusst werden, durch Einbau von N-Methyl-piperazin (**1d,i,k**) sollte die Wasserlöslichkeit der abgetrennten Folgeprodukte **6** erhöht werden [1].

<sup>1</sup> In [19] wird auch die Möglichkeit einer Synthese von Peptiden aus Push-Pull-Acetylenen angedeutet.

<sup>2</sup> Nachfolgende Arbeit.

Tabelle 1: Push-Pull-Acetylene **1** aus Push-Pull-Olefinen

Acetylen	Smp. [°C]	Ausbeute aus Olefin [%]	Lit.
	<b>1a</b>	70	[2,3]
	<b>1b</b>	75	[2,3]
	<b>1c</b>	71	[1,21]
	<b>1d</b>	18 59	[1,21]
	<b>1e</b>	74,5 60	[1,20]
	<b>1f</b>	32 72	[1,20]
	<b>1g</b>	170 51	[1,20]
	<b>1h</b>	97 62	[1,20]
	<b>1i</b>	82 61	[1,20]
	<b>1k</b>	106 51	[1,20]

### Push-Pull-Acetylene als Hilfsmittel in der organischen Synthese

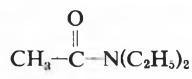
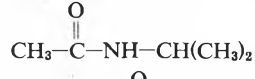
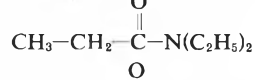
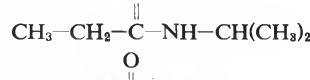
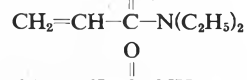
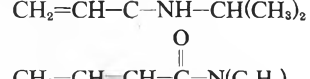
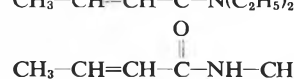
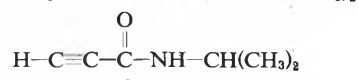
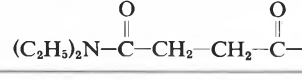
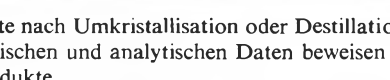
Die dargestellten Push-Pull-Acetylene **1** können dann als aussichtsreiche Dehydratisierungsmittel für organische Synthesen herangezogen werden, wenn es einmal gelingt, sie mit Säuren in einfacher und schonender Weise zu den Enolestern **4** umzusetzen. In der Tat reagieren die Verbindungen **1c** bis **1k** mit Essigsäure annähernd quantitativ (Rohausbeuten 97–99%) zu substituierten 3-Acetoxy-acrylsäure-N,N-dialkylamiden **4**. Andererseits sollte die Reaktivität der Enolester **4** so hoch sein, dass die anschliessende Umsetzung mit dem Nucleophil (z. B. Amin oder Aminosäure) in hoher Ausbeute und bei tiefen Temperaturen erfolgt. Unsere Versuche zeigen ausserdem, dass die Reaktivität der Enolester **4** bei Variation des an C(3) befindlichen p-Aryl-Substituenten R gesteuert werden kann [20].

### Synthese von Säureamiden

Tabelle 2 lehrt, dass Push-Pull-Acetylene **1** als Dehydratisierungsmittel von Carbonsäuren und Aminen

sehr geeignet sind: In allen untersuchten Fällen gewinnt man in einer sehr einfachen Eintopfreaktion unter schonenden Bedingungen Säureamide mit ausgezeichneten Ausbeuten (Ausnahme: Bernsteinsäure). Untersuchungen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren lehren, dass das Amin den aus **1** und der Carbonsäure intermediär gebildeten Enolester **4** unter Umacylierung angreift, so dass keine Michael-Addition eintritt.

Tabelle 2: Mit Hilfe von Push-Pull-Acetylenen dargestellte Säureamide

Acetylen <b>1</b>	Säureamid	Ausbeute <sup>a)</sup> [%]
<b>1i</b>		94
<b>1b</b>		95
<b>1b</b>		89
<b>1b</b>		92
<b>1b</b>		87
<b>1c</b>		88
<b>1c</b>		95
<b>1c</b>		89
<b>1c</b>		89
<b>1c</b>		73 <sup>b)</sup>

a) Ausbeute nach Umkristallisation oder Destillation. Die spektroskopischen und analytischen Daten beweisen die Reinheit der Produkte.

b) Ausbeute bezogen auf eingesetztes Acetylen **1c**.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass die thermische Stabilität von Push-Pull-Acetylenen durch Einführung voluminöser Gruppen wesentlich erhöht werden kann, ohne dass die Reaktivität gegenüber Carbonsäuren absinkt. Die Acetylene **1** sind ausgezeichnete Hilfsmittel zur Knüpfung von Säureamid-Bindungen. Die ausgeprägte Selektivität der Enolester **4** für Aminogruppen<sup>1</sup> lässt erwarten, dass polyfunktionelle Aminosäuren elegant zu Peptiden umgesetzt werden können (siehe nachfolgende Arbeit [23]).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.108-0.74 und 2.517-0.76) für die Unterstützung der Arbeit.

<sup>1</sup> Unter analogen Bedingungen lassen sich die Enolester **4** mit Alkoholen nicht zu Estern umsetzen! [20].

## Literaturverzeichnis

- 1 U. Lienhard, H. P. Fahrni und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978), im Druck.
- 2 K. Hafner und M. Neuenschwander: *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; internat. Edit. 7 (1968) 459.
- 3 H.-J. Gais, K. Hafner und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.
- 4 R. Gompper und G. Seybold: *Angew. Chem.* 80, 804 (1968), in "Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity", Proc. Internat. Symposium, Jerusalem 1970, S. 215.
- 5 M. Neuenschwander und A. Niederhauser: *Chimia* 22 (1968) 491; *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 519.
- 6 J. Ficini, A.-M. Touzin und A. Krief: *Bull. Soc. chim. France* 1972, 2388, R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold und H. U. Wagner: *Tetrahedron* 32 (1976) 629.
- 7 M. E. Kühne und P. J. Sheeran: *J. org. Chemistry* 33 (1968) 4406.
- 8 G. Himbert und M. Regitz: *Synthesis* 10 (1972) 571.
- 9 H.-J. Gais und K. Hafner: *Tetrahedron Letters* 1970, 5101; *Heterocycles* 4 (1976) 1921.
- 10 M. Neuenschwander und K. Hafner: *Angew. Chem.* 80 (1968) 444; internat. Edit. 7 (1968) 460.
- 11 A. Niederhauser und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1318.
- 12 A. Niederhauser und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1331.
- 13 A. Niederhauser, G. Bart und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2427.
- 14 R. B. Woodward und R. A. Olofson: *J. Amer. chem. Soc.* 83 (1961) 1007.
- 15 R. Buyle und H. G. Viehe: *Angew. Chem.* 76 (1964) 572.
- 16 H. G. Viehe, R. Fuks und M. Reinstein: *Angew. Chem.* 76 (1964) 571.
- 17 R. B. Woodward, R. A. Olofson und H. Mayer: *J. Amer. chem. Soc.* 83 (1961) 1010; *Tetrahedron Suppl.* Nr. 8 (1966) 321.
- 18 R. B. Woodward und D. J. Woodman: *J. org. Chemistry* 34 (1969) 2742.
- 19 H.-J. Gais und T. Lied: *Angew. Chem.* 90 (1978) 283.
- 20 U. Lienhard: Dissertation, Bern (April 1977).
- 21 H. P. Fahrni: Dissertation, Bern (November 1977).
- 22 C. Rentsch, M. Slongo, W. Stadelmann und M. Neuenschwander: *Chimia* 27 (1973) 70.
- 23 M. Neuenschwander, H.-P. Farni und U. Lienhard: *Chimia* 32 (1978) 214.

## Push-Pull-Acetylene als Hilfsmittel zur Synthese von Peptiden \*

Markus Neuenschwander\*\*, Hans-Peter Fahrni und Ulrich Lienhard

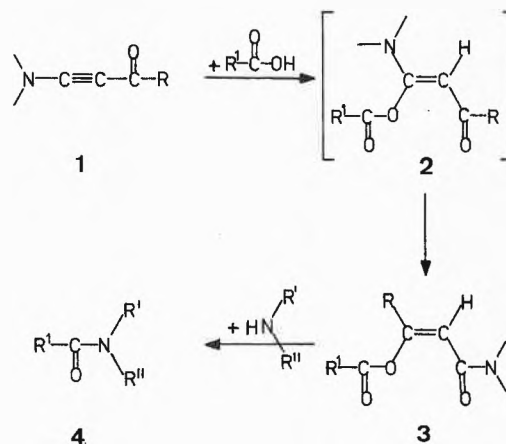
Institut für Organische Chemie, Universität Bern

## Abstract

Push-pull-acetylenes are excellent reagents for peptide synthesis: Addition of N-protected amino acids to solutions of a push-pull-acetylene (or vice versa) gives enol esters **3**, which are reacting selectively with the amino function of a second amino acid. In this way serine, tyrosine, hydroxyproline, cysteine as well as histidine are linked to form dipeptide esters without protection of the second functional group (OH, SH or NH). The versatility of the reaction is discussed.

## Einleitung

Die ersten aus Push-Pull-Olefinen durch Bromierung und nachfolgende Dehydrobromierung dargestellten Push-Pull-Acetylene **1** [2, 3] zeichneten sich durch eine vielseitige Reaktionsfähigkeit [3–5], aber auch durch eine grosse thermische Instabilität aus. Durch Einführung geeigneter voluminöser Substituenten ist es möglich, die thermische Stabilität der Push-Pull-Acetylene **1** ohne wesentlichen Reaktivitätsverlust (gegenüber Carbonsäuren) zu erhöhen [6]. Die Addition von Carbonsäuren führt in nahezu quantitativer Reaktion (unter Umlagerung) zu 3-Acyloxy-acrylsäureamiden **3**. Die Enolester **3** sind auf Grund ihrer acylierenden Eigenschaften von grossem präparativem Interesse [7, 8]. In



der Tat setzen sie sich mit zahlreichen primären und sekundären Aminen in schonendem Eintopfverfahren zu Säureamiden **4** um. Die Reaktionsausbeuten liegen (mit Ausnahme von Bernsteinsäure) zwischen 87 und 95%.

Eine soeben erschienene Kurzmitteilung über die Reaktion von Enolestern des Typs **3** mit Nucleophilen [9], in welcher auch die Möglichkeit zur Peptidsynthese angedeutet wird, veranlasst uns, über eigene vor Jahresfrist abgeschlossene Versuche [7, 8] zur Synthese von Dipeptidestern kurz<sup>1</sup> zu berichten.

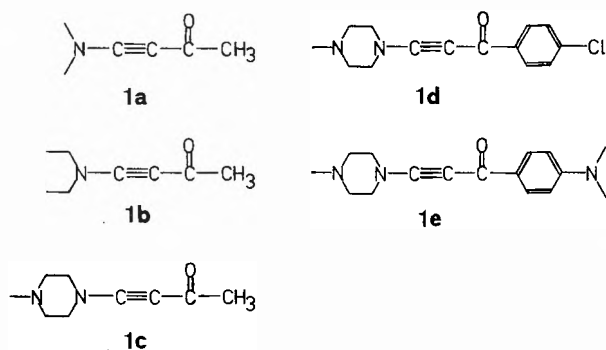
\* Eingegangen am 21. April 1978. Vorläufige Mitteilung.  
14. Mitteilung über substituierte Aminoacrylderivate.  
13. Mitteilung [1].

\*\* Prof. M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

<sup>1</sup> Eine ausführliche Publikation soll in *Helvetica Chimica Acta* erscheinen.

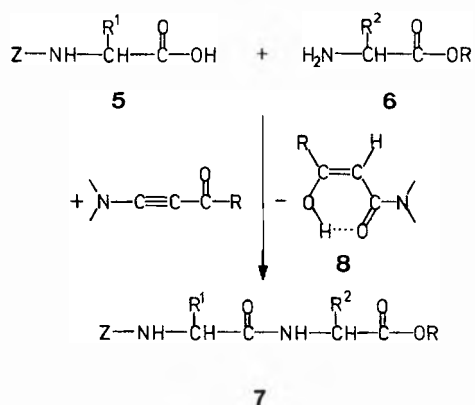
### Push-Pull-Acetylene als Hilfsmittel zur Synthese von Peptiden

Im Hinblick auf ihre Eignung als Peptidreagenzien wurden die Acetylene **1a** bis **1e** geprüft: Alle Verbindungen sind recht einfach und mit guten Ausbeuten zugänglich [1,6], sie reagieren mit N-geschützten Aminosäuren in nahezu quantitativer Reaktion zu den Enolestern **3**, diese wiederum mit einfachen Aminosäureestern zu Dipeptidestern.



Beim Übergang von Dimethylamino-butinon (**1a**) zu Diäthylaminobutinon (**1b**) nimmt die thermische Stabilität des Acetylen (bei praktisch unveränderter Reaktivität gegenüber Carbonsäuren) deutlich zu, doch bereitet die Abtrennung des «hydratisierten Acetylen» **8** Schwierigkeiten.

Dieses Problem kann beim Ersatz der Dialkylamino-gruppe durch einen N-Methyl-piperazinring behoben werden: Ausgehend von den Acetylenen **1c**, **1d**, **1e** fallen nebst den gewünschten Dipeptidestern 3-Hydroxy-acrylamide **8** an, die sich auf Grund der genügenden Basizität durch einfaches Ausschütteln mit verdünnter Säure abtrennen lassen.



Beim Übergang von **1d** zu **1e** nimmt die Säurelöslichkeit des 3-Hydroxy-acrylamids **8** nochmals zu; allerdings nimmt die Reaktivität des Enolesters **3e** im Vergleich um den Faktor 3 ab.

Auf Grund dieser Vorversuche sind die Acetylene **1c** und **1d** als Peptidreagenzien vorzuziehen.

### Synthese einfacher Dipeptidester mittels der Alkine **1c** und **1d**

Tabelle 1: Dipeptidester mit Hilfe von 4-(4'-Methyl-1'-piperazinyl)-3-butin-2-on (**1c**).

Dipeptidester	Rohprodukt		Reinprodukt	
	Ausbeute [%]	Smp. [°C]	Ausbeute [%]	Smp. [°C]
Z-L-ala-gly-OMe	92,5	93–94	90	96–96,5
Z-L-ala-L-val-OMe	85	80,5	81	83
Z-L-ala-L-phe-OMe	81	97–98	77	99–100
Z-gly-DL-phe-OMe	94	84–86	90	84

Tabelle 2: Dipeptidester mit Hilfe von 1-(4-Chlorphenyl)-3-(4'-methyl-1'-piperazinyl)-propinon (**1d**).

Dipeptidester	Rohprodukt		Reinprodukt	
	Ausbeute [%]	Smp. [°C]	Ausbeute [%]	Smp. [°C]
Z-L-ala-gly-OMe	97	94–96	91	96
Z-L-ala-val-OMe	98	79–83	85	83,5
Z-L-ala-phe-OMe	97	97–100	88	100
Z-gly-L-val-OMe	97	–	Produkt ölig	

Die Tabellen 1 und 2 lehren, dass Push-Pull-Acetylene **1** zur Knüpfung von Peptidbindungen sehr geeignet sind: Die Umsetzung der Alkine **1** mit der durch eine Carbobenzygruppe (Z) geschützten ersten Aminosäure führt unter schonenden Bedingungen annähernd quantitativ zum Enolester **3**, der sich mit dem Methyl-ester der zweiten Aminosäure innerhalb einiger Stunden mit hoher Ausbeute zum Dipeptidester **7** umsetzt. Beide Push-Pull-Acetylene sind zur Peptidsynthese geeignet: Während sich ausgehend von **1c** das «Wasseraddukt» **8** leichter abtrennen lässt, reagiert **1d** etwas schneller, so dass bei vergleichbaren Reaktionszeiten um 5–10% höhere Ausbeuten erzielt werden.

### Verknüpfung polyfunktioneller Aminosäuren

Unsere früheren Arbeiten haben gezeigt, dass die durch Addition von Carbonsäuren an die Acetylene **1** bereiteten Enolester **3** sehr leicht mit Aminen zu Säureamiden reagieren, sich dagegen selbst unter drastischen Bedingungen kaum mit Alkoholen zu Estern umsetzen lassen [7]. Die damit demonstrierte hohe Selektivität der Enolester könnte zur Verknüpfung polyfunktioneller Aminosäuren von Vorteil sein.

Tabelle 3 zeigt eindrücklich, dass sich polyfunktionelle Aminosäuren verknüpfen lassen, ohne dass die zweite funktionelle Gruppe mit einer Schutzgruppe versehen werden muss:

- Die erwartete Selektivität von  $\text{NH}_2$  gegenüber  $\text{OH}$  führt dazu, dass sich Serin (sowohl als Amin- wie als Carbonyl-Komponente), Tyrosin und Hydroxyprolin ohne Schutzgruppen mit hohen Ausbeuten zu Dipeptidestern umsetzen lassen.
- Besonders interessant ist die Tatsache, dass die Enolester **3** auch bei Konkurrenz von  $\text{NH}_2$  und  $\text{SH}$

die Aminogruppe bevorzugen: Cystein reagiert mit dem aus Alanin gebildeten Enolester ohne S-Schutzgruppe zum Dipeptidester!

- Beim Einsatz von Histidin reagiert die nucleophile  $\alpha$ -Aminogruppe, so dass die Ring-NH-Gruppe keiner Schutzgruppe bedarf.

Table 3: Dipeptidester aus polyfunktionellen Aminosäuren.

Dipeptidester	Roh- produkt [%]	Rein- produkt [%]	Eingesetztes Acetylen 1
Z-L-ala-L-ser-OMe	83	79	1c
Z-L-ser-gly-OEt	88	81	1c
Z-L-ala-L-ser-OMe	98	90	1d
Z-L-ala-L-tyr-OMe	99	91	1d
Z-L-ala-L-hypro-OMe	98	(Produkt ölig)	1d
Z-L-ala-L-met-OMe	100	85	1d
Z-L-ala-L-cys-OMe	95	81	1d
Z-L-ala-L-his-OMe	95	80	1e

Die vorliegenden Ergebnisse (vgl. Tabellen 1–3) machen deutlich, dass Push-Pull-Acetylene ausgezeichnete Peptidreagenzien sind, die selbst dann zur selektiven

Knüpfung der Peptidbindung herangezogen werden können, wenn freie OH-, SH- oder schwächer nucleophile NH-Gruppen im Molekül vorhanden sind.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.108-0.74 und 2.517-0.76) für die Unterstützung der Arbeit.

#### Literaturverzeichnis<sup>1</sup>

- 1 M. Neuenschwander, U. Lienhard, H. P. Fahrni und B. Hurni: *Chimia* 32 (1978) 212 (voranstehend).
- 2 K. Hafner und M. Neuenschwander: *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; internat. Edit. 7 (1968) 459.
- 3 H.-J. Gais, K. Hafner und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.
- 4 A. Niederhauser, A. Frey und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 944; A. Niederhauser und M. Neuenschwander: *ibid.* 56 (1973) 1318.
- 5 H.-J. Gais und K. Hafner: *Tetrahedron Letters* 1970, 5101; *Heterocycles* 4 (1976) 1921.
- 6 U. Lienhard, H. P. Fahrni und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978), im Druck.
- 7 U. Lienhard, Dissertation, Bern (April 1977).
- 8 H. P. Fahrni: Dissertation, Bern (November 1977).
- 9 H.-J. Gais und T. Lied: *Angew. Chem.* 90 (1978) 283.

<sup>1</sup> Weitere Zitate vgl. [1].

## Ordinateur et Synthèse Organique.

### Application d'un Programme non Interactif à la Synthèse du Thiazole \*

R. Barone, M. Chanon \*\* et J. Metzger

Institut de Pétrochimie et de Synthèse Organique Industrielle, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, Marseille, France

#### Abstract

We describe the main features of our non interactive program of simulation of organic synthesis with computer. This program proposed new syntheses of thiazole.

#### Introduction

Il existe deux manières d'aborder le problème de la synthèse organique sur ordinateur: soit écrire un programme interactif où le chimiste intervient et guide la recherche des solutions [1–3], soit écrire un programme non interactif, entièrement automatique, où l'ordinateur sélectionne lui même les intermédiaires intéressants et conduit la recherche des précurseurs jusqu'aux produits de départ commerciaux [4–7].

La première méthode a le très grand avantage de faire participer l'organicien qui est plus à même de déterminer quelles sont les voies intéressantes. L'inconvénient réside dans le fait que l'organicien risque d'être

guidé par certains a priori. De plus, la méthode interactive nécessite une attention soutenue de la part de l'opérateur: il peut négliger un intermédiaire inintéressant au premier abord mais qui pourrait conduire par la suite à une solution valable.

Les avantages et inconvénients de la version automatique sont exactement contraires: l'ordinateur examine toutes les structures sans a priori, mais la détermination des voies intéressantes est plus délicate à effectuer et l'ordinateur risque d'engendrer un trop grand nombre de précurseurs.

La première version de notre programme était interactive [3], mais sa conception est telle, qu'il est possible de court-circuiter les opérations manuelles où intervient le chimiste (sauvegarde des précurseurs intéressants, choix des précurseurs à analyser) et de le rendre ainsi entièrement automatique.

Nous pensons qu'il est très utile de posséder un programme qui offre ces deux possibilités, ce, d'autant plus que nous utilisons un ordinateur lent (IBM 1130 de 16 K mots de 16 bits). En effet la résolution complète d'un problème est, pour une molécule de taille moyenne (dix à quinze atomes), de l'ordre de cinq heures

\* Reçu le 22 février 1978.

\*\* Correspondance à M. Chanon, professeur, Institut de Pétrochimie et de Synthèse Organique Industrielle, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, rue Henri Poincaré, F-13397 Marseille Cedex 4.

dans la version interactive. Aussi envisageons-nous de combiner les deux approches, ce qui permet deux possibilités:

- Dans un premier temps utiliser la version non interactive de manière à obtenir un éventail complet des différentes possibilités. Le chimiste termine ensuite la synthèse des voies intéressantes.
- La seconde possibilité est symétrique: la première partie est interactive. Le chimiste guide la synthèse et sélectionne les intermédiaires valables, puis laisse se dérouler l'analyse de ces intermédiaires de façon automatique.

Nous décrivons dans cet article les différentes caractéristiques de la version non interactive qui ont été développées. Le programme est écrit en FORTRAN 4. La molécule à synthétiser est communiquée à l'ordinateur sous forme de cartes perforées. Les réactions sont codées et stockées sur disque. Les résultats sont présentés par l'ordinateur directement sous forme de dessins au moyen d'un traceur de courbes CALCOMP 1627. La taille globale du programme est d'environ 40 Kmots, il est fragmenté en quatre modules qui sont effectués à tour de rôle. Nous rappelons que l'analyse des molécules se fait dans le sens rétrosynthétique [1].

### Programme

A cause de la lenteur de l'IBM 1130 et dans le but de présenter un nombre raisonnable de précurseurs nous avons imposé certaines contraintes:

1. Nous n'envisageons que la synthèse d'hétérocycles simples avec des substituants peu ou pas fonctionnalisés.
2. Les réactions sont codées sur le principe des mécanismes [8,9].

Nous avons sélectionné les mécanismes réactionnels les plus significatifs pour la synthèse des hétérocycles: substitution nucléophile, addition nucléophile, élimination, addition électrophile, addition 1,3 dipolaire, mécanisme à six centres (*Diels-Alder*, transposition de *Cope*, de *Claisen*) et les équilibres du type céto-énolique. Pour sélectionner ces types nous avons déterminé la fréquence d'utilisation des réactions d'hétérocyclisation en procédant à l'analyse de références bibliographiques [10].

3. Dans le cas idéal un chemin de synthèse est arrêté quand il aboutit à des produits de départ qui sont commerciaux. Comme il serait lourd de créer un fichier qui contienne tous les produits commerciaux sur notre ordinateur, le programme n'envisage pas la synthèse de précurseurs dont le nombre d'atomes est inférieur ou égal à cinq. On estime que ces composés sont suffisamment simples.

4. Toujours dans le but d'engendrer le moins de précurseurs possibles, nous ne précisons pas la nature des groupements libérables. Dans la version interactive le programme propose quatre groupes libérables: X, OH,

SH, NH<sub>2</sub>. Ce qui engendre quatre précurseurs dans le cas des réactions de substitution et d'élimination. Dans la version automatique nous utilisons un groupe théorique L qui est traité comme un hétéroatome idéal. Le schéma 1 montre comment est présentée la synthèse du thiazole à partir de cétones alpha-halogénées.

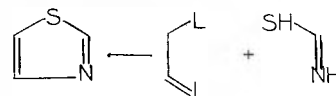


Schéma 1

5. Les précurseurs intéressants sont décrits sous une forme unique par un algorithme qui utilise la technique proposée par *Morgan* [11,12] et sont stockés dans un fichier. On évite ainsi de conserver et d'analyser plusieurs fois le même intermédiaire.

6. Un chemin de synthèse est arrêté quand une liaison non cyclique est coupée (dans le sens rétrosynthétique), c'est à dire quand le programme engendre deux ou plusieurs précurseurs. Comme nous travaillons sur les méthodes d'hétérocyclisation, nous estimons avoir trouvé une voie de synthèse quand le programme est parvenu à scinder l'hétérocycle en deux (ou plusieurs) fragments. Le programme n'analyse pas les intermédiaires 4 et 5 du schéma 2. Un cycle a été formé, le problème est considéré comme résolu.

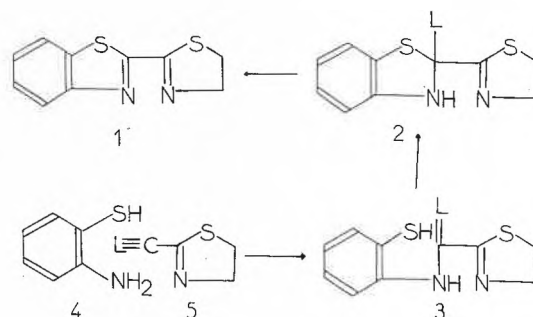


Schéma 2

7. Un sous programme évalue la validité des précurseurs proposés à l'aide d'une série de tests simples [9, 10]. Ces tests permettent d'écartier les voies les plus invraisemblables en analysant l'environnement moléculaire du motif.

- De plus si des formes instables sont engendrées (carbone portant plusieurs hétéroatomes hydrogénés, forme énolique) elles ne sont conservées que sur un seul intermédiaire. Le composé 7 (schéma 3) possède un centre instable (motif L-C-NH<sub>2</sub>): il est accepté,

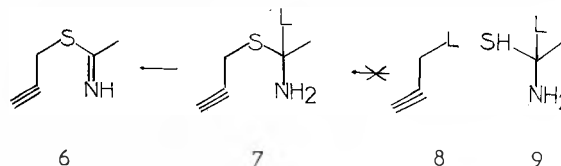


Schéma 3

mais ses propres précurseurs ne doivent plus conserver ce motif. La séquence  $7 \leftarrow 8 + 9$  n'est pas proposée.

- Le motif qui correspond aux transpositions de *Cope* et de *Claisen* est codé de manière très générale pour pouvoir être appliqué à des cas nouveaux [9] mais en contre partie il risque de créer trop de précurseurs. Aussi, les intermédiaires engendrés par ce motif ne sont pas analysés. L'application de ce motif permet une transformation profonde de la molécule qui correspond à une voie d'hétérocyclisation. Le composé 13 (schéma 4) n'est pas analysé.

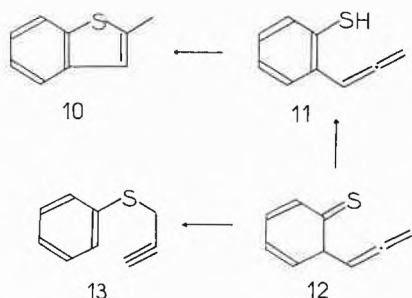


Schéma 4

- De même les motifs qui correspondent aux réactions de substitution nucléophile et d'élimination dans le cas où le groupe libérable reste dans la molécule (schéma 5), engendrent de nombreux précurseurs. Les intermédiaires obtenus par ces motifs ne sont analysés que sur un niveau de manière à présenter les différentes possibilités au chimiste qui juge quels intermédiaires sont à analyser plus en détail.

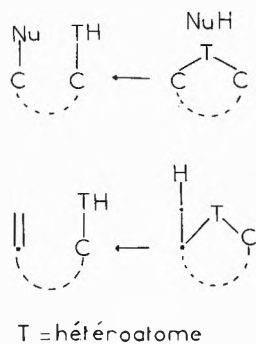


Schéma 5

## Résultats

Nous avons appliqué le programme à un hétérocycle simple pour lequel nous possédons une abondante bibliographie [13]: le diméthyl-2,4-thiazole.

En une nuit de calcul, l'ordinateur a proposé 800 intermédiaires. Parmi eux 140 ont été analysés. Les autres étaient soit de taille inférieure à six, soit des intermédiaires identiques engendrés par des voies différentes, soit correspondaient à une coupure. L'analyse de ces intermédiaires a permis de retrouver les voies connues (schéma 6) [14-22]. Il est à noter que la dernière

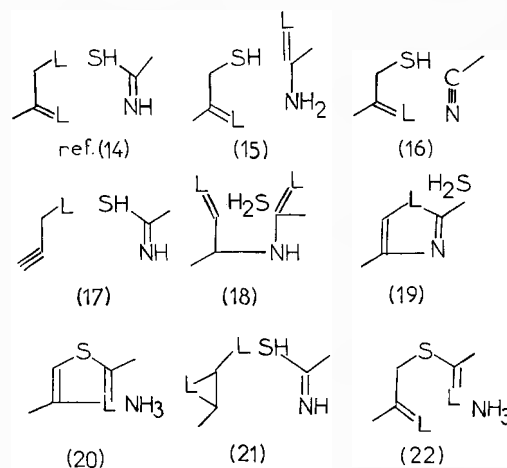


Schéma 6

voie avait déjà été proposée par l'ordinateur [8]. Elle a été depuis mise au point indépendamment par un autre groupe de chercheurs [22].

A côté de ces synthèses connues, l'ordinateur propose des voies nouvelles qui peuvent se révéler intéressantes (schéma 7).

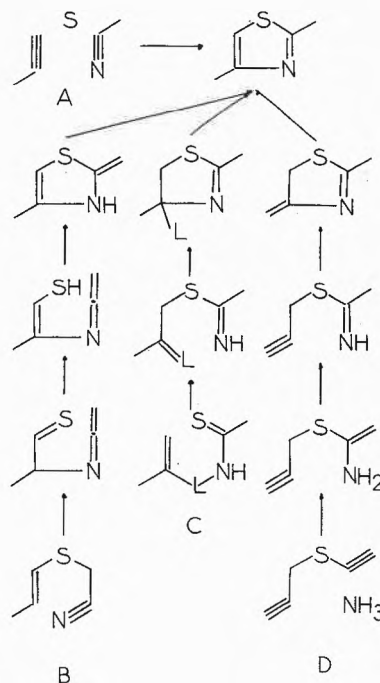


Schéma 7

- Voie A. La synthèse du thiophène à partir de soufre et d'acétylène est connue [23], cependant plusieurs possibilités peuvent être envisagées (schéma 8).
- Voie B. Cette synthèse fait intervenir une transposition du type thio-Claisen connue pour  $\text{PhSCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  [24], mais généralisée à la fonction nitrile. On peut envisager sur le même principe la synthèse de méthyl-2-benzothiazole.
- Voie C. Le mécanisme proposé est identique à celui de la synthèse d'indole selon Fisher. Cette voie est

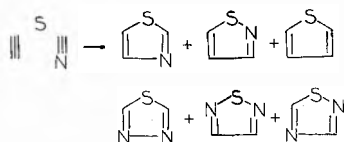


Schéma 8

connue dans le cas du benzothiazole [25]. Il faut toutefois noter que le produit de départ pourrait aussi conduire à un autre type de cyclisation (schéma 9).



Schéma 9

- Voie D. Ce schéma est nouveau, mais proche des voies connues [17, 22]. La synthèse du produit acétylénique de départ est connue [26]. A côté du thiazole on pourrait aussi obtenir le cycle thiazine.

### Conclusion

Comme cet exemple le montre, l'ordinateur est capable de proposer, seul, des schémas de synthèse nouveaux et originaux. L'évaluation des chemins permet une sélection assez efficace des voies proposées, l'analyse d'une molécule simple peut être effectuée en une nuit. Les temps de calcul ne sont pas prohibitifs, dans notre université le coût de 8 heures de calcul sur IBM 1130 est de 320 F.

### Références

- 1 E. J. Corey, W. T. Wipke, R. D. Cramer et W. J. Howe: J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 421-460.
- 2 G. Moreau: "Computer Assisted Design of Organic Syn-

- thesis" Table Ronde Roussel-Uclaf, Paris 1977.
- 3 R. Barone, M. Chanon et J. Metzger: Rev. Inst. Fr. Pétrole 5 (1973) 771.
- 4 M. Bersohn et A. Esack: Chemica Scripta 9 (1976) 211.
- 5 H. L. Gelernter, A. F. Sanders, D. L. Larsen, K. K. Agarwal, R. H. Boivie, G. A. Spritzer et J. E. Searleman: Science 197 (1977) 1041.
- 6 J. Blair, J. Gasteiger, C. Gillespie, P. Gillespie et I. Ugi: "Computer Representation and Manipulation of Chemical Information" Ed. W. T. Wipke, S. Heller, R. Feldmann et E. Hyde, Wiley, New York, N. Y., 1974, p. 129.
- 7 P. E. Blower et H. W. Whitlock, Jr.: J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 1499.
- 8 R. Barone, M. Chanon et J. Metzger: Tet. Let. 32 (1974) 2761.
- 9 R. Barone et M. Chanon: à paraître (N. Jour. Chim.).
- 10 R. Barone: Thèse Sciences Marseille (1976).
- 11 H. L. Morgan: J. Chem. Doc. 5 (1965) 107.
- 12 A. La Tela, R. Barone, M. Chanon et J. Metzger: Actualité Chimie (1975) 16.
- 13 "Thiazole and Derivatives" J. Metzger Ed., collection Weissberger, Wiley and Sons, New York, à paraître.
- 14 J. Sprague et H. Land: "Heterocyclic Compounds" vol. 5, R. C. Elderfield, Ed. J. Wiley and Sons, New York, N. Y., 1957, p. 496.
- 15 M. Ohta et K. N. Sato: J. Pharm. Soc. Jap. 67 (1947) 227.
- 16 M. Miyatake, S. Kojima, G. Ohta et G. Ouchi: J. Pharm. Soc. Jap. 75 (1955) 1054.
- 17 British Patent 951 885, Chem. Abst. 61 (1964) 5657 b.
- 18 J. Sprague et H. Land: "Heterocyclic Compounds", vol. 5, R. C. Elderfield, Ed. J. Wiley and Sons, New York, N. Y., 1957, p. 503.
- 19 G. H. Keyes et L. G. S. Brooker: U. S. Pat., 2652 396, Chem. Abst. 48 (1954) 486 b.
- 20 H. Hartmann: J. Prakt. Chem. 316 (1974) 19 et 315 (1973) 497.
- 21 A. A. Durgaryan, S. A. Titanyan et R. A. Kazryan: Atti. Acad. naz. Lincei. Rend. Clas. Sci. Fis. Mat. Nat. (1961) 165; Chem. Abst. 56 (1961) 4741.
- 22 P. Dubs: Synthesis (1976) 696.
- 23 D. E. Wolf et K. Folkers: Org. React. 6 (1951) 410.
- 24 H. Kwart et T. J. George: Chem. Commun. (1970) 433.
- 25 K. Clusius et H. R. Weiser: Helv. 35 (1952) 400.
- 26 J. Meijer, P. Vermeer, H. J. T. Bos et L. Brandsma: Rec. Trav. Chim. 92 (1972) 578.

## Vortragsreferate

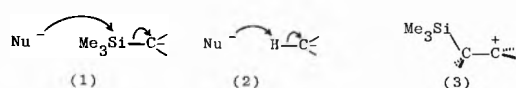
### Chemische Gesellschaft Zürich

22. Februar 1978

Dr. I. Fleming, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England

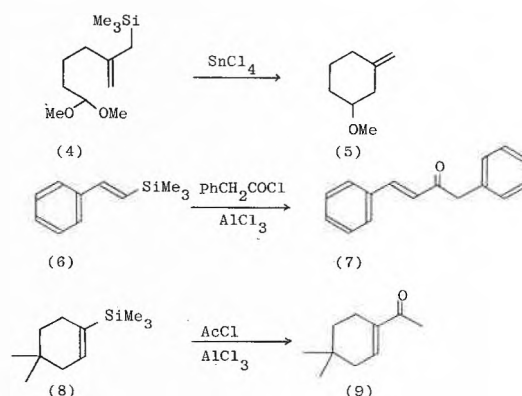
#### Some Uses of Silicon Compounds in Organic Synthesis

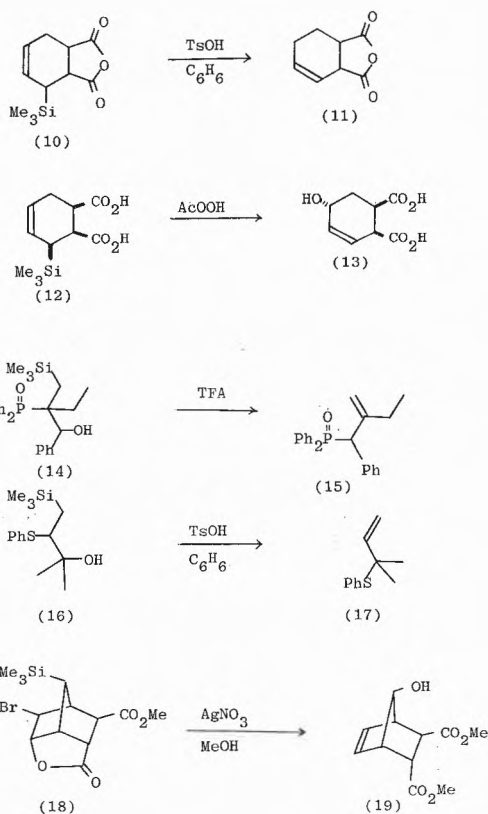
With oxygen or halogen nucleophiles, a trimethylsilyl group is displaced from carbon (1) more easily than is hydrogen (2) [1]; furthermore, a trimethylsilyl group stabilises a carbonium ion (3) [2].



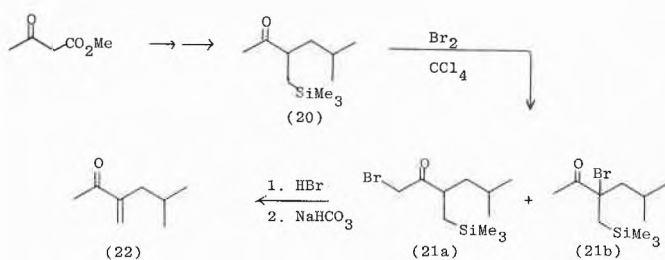
These two simple principles have been applied to control the outcome of a variety of carbonium ion reactions, such as the cyclisation (4) → (5), the Friedel-Crafts reactions (6) → (7) and

(8) → (9), the reactions of allylsilanes, such as (10) → (11) and (12) → (13), and the rearrangements (14) → (15), (16) → (17), and (18) → (19).

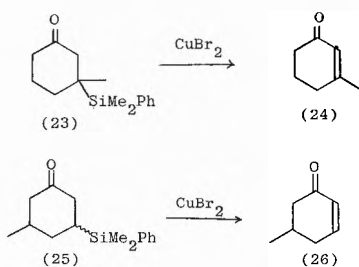




A trimethylsilyl group  $\beta$  to a carbonyl group (as in 20) is stable to all but the most vigorous acidic and basic conditions, but bromination (20)  $\rightarrow$  (21)  $\rightarrow$  (22) can be used to convert such a system into an  $\alpha\beta$ -unsaturated carbonyl group, regardless of which side of the carbonyl group is brominated. A  $\beta$ -silylketone is therefore a masked  $\alpha\beta$ -unsaturated ketone.



The site of  $\alpha\beta$ -unsaturation is determined by the position of the silyl group and not by the position of bromination, as shown by the reactions (23)  $\rightarrow$  (24) and (25)  $\rightarrow$  (26).



#### References

- 1 C. Eaborn and R. W. Bott, "Organometallic Compounds of the Group IV Elements," Vol. 1, Part 1, Ed. A. MacDiarmid, Marcel Dekker, New York, 1968, p. 359.
- 2 C. Eaborn, J.C.S. Chem. Comm., (1972) 1255 and references therein. Summarized by the author

## Chemische Gesellschaft Fribourg

28. Februar 1978

Prof. Dr. R. Nitsche, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg i. Br., Hebelstrasse 25, D-78 Freiburg i. Br.

### Mechanische und elektrische Reorientierungseffekte in Kristallen

Die Architektur bestimmter Kristalle bedingt es, dass ihre Bausteine durch äussere Kräfte geringfügig so verschoben werden können, dass sie, nach Überwinden eines flachen Potentialbergs, in strukturell analogen Positionen wieder «einrasten». Hierbei hat sich nicht die Kristallstruktur, sondern lediglich deren räumliche Orientierung geändert. Derartige Kristalle, die in mehreren, energisch äquivalenten Zuständen existieren können, die durch äussere Felder reversibel ineinander überführbar sind, werden «ferroisch» genannt. Diese Bezeichnung geht auf eine (schlechte) Analogie zu den Ferromagnetika zurück, bei denen es sich um eine Umorientierung der Spins im Magnetfeld handelt. Besser wäre die Bezeichnung reorientierbare Kristalle.

Erfolgt die strukturelle Reorientierung durch mechanische Felder (Druck, Zug, Scherung), nennt man den Kristall ferroelastisch, erfolgt sie durch elektrische Felder, nennt man ihn ferroelektrisch. Es gibt Symmetriekriterien, die aussagen, ob in einer Kristallstruktur jeweils nur eine dieser ferroischen Eigenschaften auftreten kann, oder ob beide gekoppelt vorliegen. Ferroische Kristalle sind von besonderem wissenschaftlichen und anwendungstechnischem Interesse.

Das ferroelastische (ferroelektrische) «Umschalten» zwischen verschiedenen Zuständen erfolgt nicht kontinuierlich, sondern erst nach Erreichen der sogenannten mechanischen Koerzitivspannung (bzw. der elektrischen Koerzitivfeldstärke), d. h. es kommt zur typischen Hysterese der mechanischen Deformation (bzw. der elektrischen Polarisation).

Typisch für ferroische Kristalle ist ferner das Auftreten eines reversiblen Phasenübergangs bei einer bestimmten (Curie) Temperatur. Hierbei ändert sich die Kristallstruktur so, dass die ferroischen Eigenschaften verloren gehen. Beim Abkühlen stellen sie sich jedoch wieder ein.

Das von uns erstmalig 1974 synthetisierte Penta-Antimon-Hepta-Oxid-Jodid  $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$  ( $\cong 7 \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SbI}_3$ ) wurde als ein neues ferroisches Material erkannt, das sich aus folgenden Gründen als besonders interessant erweist:

1. Es existieren mindestens acht, strukturell nahverwandte, polytype Modifikationen, die – je nach Symmetrie – entweder rein ferroelastisch (zentrische Strukturen) oder ferroelastisch + ferroelektrisch (azentrische Strukturen) sind. Damit werden aufschlussreiche Korrelationen zwischen Struktur und ferroischen Eigenschaften möglich.
2. Alle Polytypen sind bei Raumtemperatur ferroisch. Die Curie-Temperaturen liegen zwischen 165 und 208 °C.
3. Die Verbindung ist an Luft stabil bis ca. 400 °C.
4. Während die meisten ferroischen Kristalle nur zwischen zwei Zuständen schalt(reorientier)bar sind, kann  $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$  aufgrund seiner pseudotrigonalen Symmetrie drei Orientierungszustände annehmen.

Die Verbindung wird synthetisiert durch Reaktion einer Mischung von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , Sb und Jod im Molverhältnis 7 : 1 : 3 im abgeschmolzenen Glasrohr bei 580 °. Die Züchtung grosser Einkristalle (farblose, pseudohexagonale Platten bis zu 15 × 15 × 5 mm<sup>3</sup>) gelingt durch dissoziative Sublimation nach:  $6 \text{Sb}_5\text{O}_7\text{I} = 2 (\text{SbI}_3)_{\text{gas}} + 7 (\text{Sb}_4\text{O}_6)_{\text{gas}}$ . Es fand eine Apparatur Verwendung, in der das Nährmaterial vom «Boden zur Decke» einer horizontalen Ampulle sublimiert wird. Hauptvorteile sind der kurze Transportweg und eine grosse isotherme Nukleationsfläche, auf der eine kontrollierbare Keimdichte erzielt ist. Dies führt zur Ausbildung zahlreicher, individueller, nicht miteinander verwachsener Kristalle.

Ein jungfräulicher Kristall besteht aus einer Vielzahl von Mikrodomänen, d. s. Gebiete verschiedener Kristallorientierungen, die durch Domänenwände getrennt sind. Bei Druckanwendung auf

ein seitliches Flächenpaar beobachtet man Verschiebung dieser Wände, d.h., Domänen der einen (der Druckrichtung entsprechenden) Art vergrössern sich auf Kosten anderer, bis schliesslich ein Eindomänenkristall resultiert. Aufgrund seiner pseudotrigonalen (in Wirklichkeit monoklinen) Symmetrie kann der Kristall in drei Orientierungszuständen existieren. Jeden dieser Zustände kann man erzeugen durch Druckanwendung auf das entsprechende Seitenflächenpaar. Auf diese Weise kann man beliebig oft einen Schaltzyklus durchfahren, wie er in der untenstehenden Abbildung gezeigt ist. Die zum Umschalten erforderliche Koerzitivspannung beträgt ca.  $10^6 \text{ N/m}^2$ .

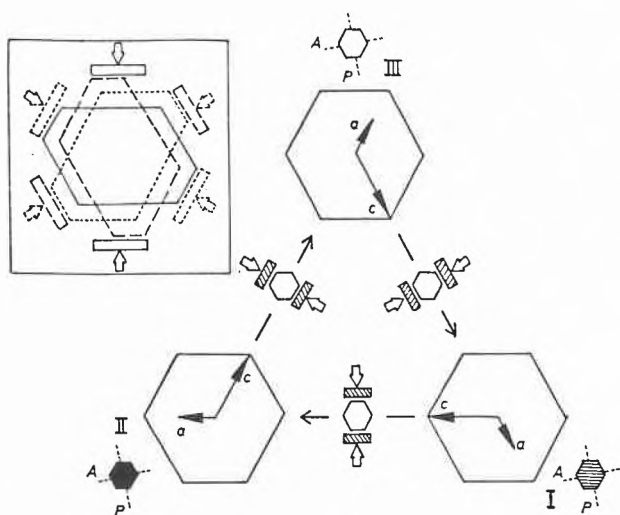


Abb. 1: Mechanischer Schaltzyklus eines  $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$  Kristalls unter uniaxialen Druck mit polarisationsoptischem Befund (kleine Sechsecke)

Die ferroelastische Reorientierung des Kristalls bewirkt jedesmal eine Drehung der (in der Plattenebene liegenden) monoklinen a- und c-Achsen um  $\pm 120^\circ$ . Der polarisationsoptische Befund für die drei Orientierungen (hell, dunkel oder grau) sowie die Lage der Schwingungsrichtungen von Polarisator und Analysator sind durch die kleinen Sechsecke angedeutet. Das Bild links oben zeigt (stark übertrieben) die Dimensionsänderungen (Grössenordnung  $\text{‰}$ ) beim Umschalten.

Eine analoge Reorientierung kann bei den ferroelektrischen Polytypen auch erreicht werden durch Anlegen elektrischer Gleichfelder (Koerzitivfeldstärke: 2–5 kV/cm).

Die verschiedenen polytypen Modifikationen können unterschieden und selektiert werden aufgrund ihrer typischen Domänenmuster, ihrer Auslöschungsschiefen, der Curietemperaturen und der Röntgendiagramme. Strukturell unterscheiden sich die Polytypen durch unterschiedliche Anordnungen charakteristischer Baueinheiten sowie deren Stapelfolgen.

Es wurde berichtet über Synthese und Kristallzüchtung der  $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$  Polytypen, über ihre wesentlichen Strukturmerkmale und deren Relation zu den ferroischen Eigenschaften. Anhand eines Filmes wurden das ferro-elastische Umschalten der Kristalle, typische Domänenmuster und deren Bewegungen, sowie die Phasenübergänge am Curie-Punkt demonstriert.

Autoreferat

## Chemische Gesellschaft Zürich

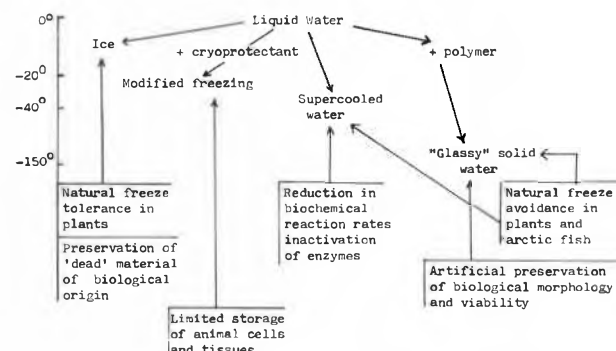
May 31, 1978

Prof. Dr. F. Franks, Department of Botany, University of Cambridge, Cambridge, England

### Supercooled Water in Chemistry, Biochemistry and Biology

Life on this planet is critically geared to the properties of liquid water; in order to survive sub-zero temperatures many plants

(and even some animals) have evolved complex, and so far obscure, mechanisms to circumvent the lethal effects of ice. The inhibiting effects of low temperature and freezing on chemical and biochemical processes are exploited in preservation technology as applied to labile materials, e. g. foodstuffs, but the methods employed are fairly crude and do not provide much control over ice crystallization.



Such methods are quite inappropriate to the preservation of biological viability; instead so-called cryoprotectants, such as glycerol or dimethylsulfoxide, are employed which enable the freezing process in tissue to be so controlled that some degree of physiological and metabolic activity is recoverable after thawing and removal of the cryoprotectant. Because of their chemical reactivity the cryoprotectants themselves introduce certain deleterious effects and there is only a limited range of cells (mainly of animal origin) which can be so preserved. For instance there is no known method for storing and recovering live plant cells. Yet many plants survive prolonged periods at very low sub-zero temperatures or temperature cycling conditions about the freezing point.

It is a popular misconception that "low temperature" and "freezing" are synonymous. Water will readily supercool, and spontaneous freezing only occurs at about  $-38^\circ\text{C}$ . By thus decoupling freezing from low temperature supercooled water has been used as a reaction medium for enzyme catalysed reactions. Not only is it possible to study in detail otherwise extremely rapid reactions, but various reactive intermediate species and complexes between the enzyme and its normal biological substrate have been stabilized in supercooled water. Its possible use as a storage medium for cells or labile biochemical species also offers attractions.

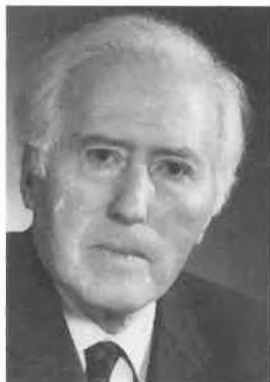
Where the temperatures accessible by supercooling are still too high for the suppression of undesirable processes, another method has been developed for circumventing the formation of ice. This is based on the promotion of aqueous glasses with the aid of water soluble polymers. Most used polymers are polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, hydroxyethyl starch and polyethylene glycol. Such amorphous states exhibit none of the deleterious effects on live cells which make ice so dangerous. It has been possible to cool cell suspensions and live tissues to liquid nitrogen temperatures ( $-196^\circ\text{C}$ ) such that the biological substrates appear to exist in a "petrified *in vivo*" state. Preliminary experiments have succeeded in the recovery of biological viability of plant cells upon thawing. If these observations could be put on a firm basis, it would be a major development in preservation technology and make possible the storage and preservation of valuable plant varieties produced by selection and tissue culture methods.

Finally, parallel studies of natural frost resistance and the artificial processes here described should provide a clearer understanding of the former and improvements in the latter.

Summarized by the author

# Praxis, Technik

## Gedanken zum Rohstoffproblem einer kommenden Zeit



A. Imhof\*

### 1. Einführung

Unter den wesentlichsten Komponenten, welche für die Lebensqualität der Menschen massgebend sind, findet diejenige der Energieerzeugung seit der nicht weit zurückliegenden Mineralölkrise eine geradezu von Panik getriebene Beachtung, nicht weil es an genügenden Energiequellen fehlt, sondern weil die bisherige Abstützung zu einseitig auf petrochemische Produkte erfolgte und die kaum geborene Atomkernspaltungstechnik in Erinnerung an die Atombomben des Zweiten Weltkrieges verbissen bekämpft wird. Man ist überzeugt, dass es mit der Bereitstellung von Ersatzenergiequellen sehr eilt. Und weltweit vernimmt man Ermahnungen zur Sparsamkeit im Energieverbrauch. Vergleichsweise findet eine andere Komponente der zukünftigen Umweltprobleme noch wenig Beachtung, trotzdem sie kaum minderwichtig ist: Die Verarmung der werkstofflichen Bodenschätze unseres Planeten. Warnende Worte [1] sind im Winde verweht: «Die Umwandlung chemisch gebundener Energie in Wärme durch den Verbrennungsprozess blieb bis heute die dominierende Energieumwandlungsform. Dass man dabei die durch Jahrtausende gespeicherte Sonnenenergie in einem gigantischen Feuerwerk abbrannte, statt vernünftigerweise als Rohstoff zu verwenden, stellt erst eine Erkenntnis der letzten Zeit dar.»

Man verlässt sich auf die Wahrscheinlichkeit der rechtzeitigen Entdeckung neuer Fundstätten und auf die Wunder der Technik, nach der alle Probleme lösbar sind. Offenbar vermag erst ein deutliches konkretes Signal genügend aufzurütteln, sich äussernd in einer argen Mangelerscheinung des einen oder andern schwer zu entbehrenden Werkstoffes. Dann mag man sich



Abb. 1: Reinigung des Erzes im Bergwerk. Zeichnung von Georg Agricola (1494–1555).

freilich an das treffliche Wort von *Frisch* erinnern: «Das knappste Gut ist die Zeit» [2].

Schätzungen deuten bei einigen Rohstoffen, zum Beispiel bei Zinn, Blei, Kupfer, Bauxit, Molybdän, Wolfram auf Verknappungserscheinungen in den nächsten Jahrzehnten hin (vgl. Tabellen 1 und 2). Solche Schätzungen sind allerdings, da sie zahlreichen Einflussfaktoren und Fehlerquellen unterliegen, mit Vorsicht zu beurteilen. Daher gibt es hinsichtlich der Erschöpfungsfrage zwei unterschiedliche Auffassungen: «Die der Propheten des Unterganges, die die Erschöpfung der Rohstoffquellen und damit den Zusammenbruch der Wirtschaft verkünden, und die der Füllhorn-Gläubigen, die meinen, der Überfluss werde als Ergebnis technischer Neuerungen so gut wie ewig währen. Ein schwieriges Hindernis bei der Bestimmung der Ressourcenvorräte ist der Mangel an verlässlichen Daten. Kommerzielle und Sicherheitserwägungen blockieren die Bemühungen, Lagerstätteninformationen systematisch zu sammeln» [3].

Tabelle 2 aus dem Jahre 1974 macht auch Angaben über die geschätzte prozentuale Zunahme des Verbrauchs. Die erste Kolonne gibt entsprechende Zahlen aus einer derartigen Tabelle des Jahres 1950. Die Zeiten solcher Tabellen fassen auf der Voraussetzung von Erzfundstätten, die nach bisherigen Begriffen noch zu markt-

\* Prof. Dr.-Ing. h. c. Alfred Imhof, Winzerstrasse 113, CH-8049 Zürich

Tabelle 1

Rohstoff	Weltvorräte [Mill. t]	Geschätzte Reservefrist [Jahre]	Anteil der Ländergruppen in [%]			Wichtigste Reserve = Länder der Entwicklungsländer in % der Weltreserven
			Westliche Industrie- länder	Ostblock	Entwicklungs- länder	
Eisen	87700	32–35 154	35,1	35,7	29,2	Gabun 10,4 Brasilien 5,2
Kupfer	375	20–30 27–46	41	14	45	Chile 17 Sambia 8
Zinn	4,3	90–200 62–92	3,7	17,2	79,1	Brasilien 15,3 Indien 6,4
Zink	185,3	0 76–115	69,3	16,2	14,5	
Blei	130,6	29–60 28–119	69,8	17,4	12,8	Kuba 24 Neukaledonien 22,6 Philippinen 6,6
Bauxit	11 872	...	38	6	56	Zaire 28, Sambia 14 Neukaledonien 27, Kuba 13,6
Nickel	68	15–20 50–75	44	15	41	
Mangan	1920	20–35 106–123	52	29	19	Südkorea 3,7
Wolfram	1,25	25–50	10,7	77,6	11,7	Chile 14,5 VR China 8,1
Molybdän		30–40 65–92				Guinea 34, Jamaika 7 Surinam 5
Kobalt	2,5	400	36,1	8,3	55,6	Marokko 10 Spanisch Sahara 8
Phosphat	4 650	26–28	39,3	18,3	42,4	Mexiko 3,4
Chromit	1 690		96,2	1,3	2,5	
Antimon	4,12		16,3	61,7	22	

Die untern Zahlen für «Reservefrist» stammen aus *L. Meadows et al.*: «Dynamics of Growth in a Finite World», Wright-Allen Press 1974, die oberen Zahlen aus *M. Rumberger, E. Wettig*: «Die Verfügbarkeit mineralischer Rohstoffe», Metall 28. (1974) 515.

üblichen Preisen ausschöpfbar sind. Die Ausschöpfung auch ärmerer Fundstätten wird die angegebenen Zeiten verlängern. Zeiten von 50 bis 500 Jahren sind freilich eine sehr kurze Episode in der Kulturgeschichte der Menschheit. Ihr Ablauf könnte den Rückfall in eine höchst primitive Lebensweise bedeuten. Auf jeden Fall wird die Technik mit eiligen Schritten in eine Etappe treten, in welcher Ersatzforschung, Fundstättenforschung, Rückgewinnungsverfahren, Anwendungskontingentierungen und wirtschaftspolitische Komplikationen Merkmale sein werden. Sobald erst einmal das eine oder andere Metall vom Markt annähernd verschwinden müsste, würde wahrscheinlich ein panikartiger Zustand eintreten. Es erscheint deshalb ratsam, die Fachwelt vermehrt mit den Werkstoff-erhaltungsproblemen vertraut zu machen.

Tabelle 2: Änderung der Menge bekannter Rohstoffmengen im Laufe der Zeit

Erz	bekannte Menge 1950 [t]	bekannte Menge 1970 [t]	Zunahme [%]
Eisen	$1,9 \times 10^{10}$	$2,51 \times 10^{11}$	1321
Mangan	$5,0 \times 10^8$	$6,35 \times 10^8$	27
Wolfram	$1,903 \times 10^3$	$1,33 \times 10^3$	-30
Kupfer	$1,0 \times 10^8$	$2,79 \times 10^8$	179
Blei	$4,0 \times 10^7$	$8,6 \times 10^7$	115
Zink	$7,0 \times 10^7$	$1,13000 \times 10^8$	61
Zinn	$6,0 \times 10^6$	$6,6 \times 10^6$	10
Bauxit	$1,4 \times 10^9$	$5,3 \times 10^9$	279

Quelle: Konferenz über Internationale Wirtschaftspolitik: Critical Imported Materials, Dez. 1974 [4].

## 2. Optimistische Einschätzung

In eindrucksvoller Weise hebt *H. Kahn* [4] die optimistischen Gesichtspunkte hervor. Schon was die Prognosen betrifft, macht er aufmerksam, dass in diesbezüglichen, in Zeitabständen sich folgenden Tabellen die Erschöpfungszeiten mehrmals Verlängerungen erfahren (Tabelle 2). Es darf deshalb angenommen werden, dass auch weiterhin mit neuen oder reicheren Erzfundstätten zu rechnen sein wird. Vor allem aber wird darauf hingewiesen, dass die Technik in ferner Zukunft imstande sein dürfte, in Tiefen des Erdreichs von über fünftausend Metern vorzudringen. Ein Kubikkilometer Gestein der Erdkruste enthält im Durchschnitt 210 Mio. Tonnen Aluminium, 150 Mio. Tonnen Eisen, 80000 Tonnen Kupfer, 160000 Tonnen Chrom, 7000 Tonnen Uran und vieles andere mehr. Dass die zur Gewinnung erforderliche Technik in einigen Jahrzehnten entwickelt sein werde, erscheine fast sicher. Im 19. Jahrhundert wurden nur Kupferlagerstätten mit einem Kupfergehalt von 4–6% für abbaubar gehalten. Heute dagegen werden Kupferminen betrieben, deren Erze ein Gehalt von nur 0,4% haben. Es soll als sicher gelten, dass in 20–30 Jahren Erze mit bloss 0,25% Kupfer ausgebeutet werden können. Analoges gelte für Zink, Blei, Nickel, Silber, Aluminium, Kobalt. Die USA-Ölschieferlager enthalten 19 Milliarden Tonnen Nephelin ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), das etwa 20% Aluminium liefert.

In Meerestiefen von etwa 3000–5000 m sollen nach Forschungen der letzten Jahre ungeheure Mengen von Rohstoffen liegen. So besonders als «Manganknollen». Vermutlich wird man bald in der Lage sein, in solchen Tiefen Bodenschätze abzubauen, besonders Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer.

Tochtergesellschaften der vier Weltkonzerne Standard Oil, Koninklijke/Shell, Bos Kallis/Westminster und Lockheed haben eine gemeinsame Unternehmung – Ocean Minerals Co., Mount View, California – gegründet zwecks Entwicklung der Technologie zur Ausbeutung der Manganknollenbestände am Ozeanboden. Lockheed befasse sich mit diesem Problem bereits seit 13 Jahren. Die Manganknollen in Form und Grösse

von Kartoffeln seien in weiter Verbreitung und riesigen Mengen in fast allen Tiefseegebieten nachgewiesen. Etwa ein Viertel ihres Gewichts sei Mangan, ihr ökonomischer Wert aber liegt in den etwa 3% Nickel, Kupfer und Kobalt, was günstig absteche verglichen mit den auf dem Land vorhandenen Erzen. Schätzungsweise enthalte allein der Pazifik etwa 1500 Milliarden Tonnen, was gemessen am heutigen Verbrauch und abhängig vom Erfolg des «Tiefseebergbaus» den Weltbedarf an Ni, Cu und Co für Jahrhunderte decken würde (aus einer Shellzeitschrift).

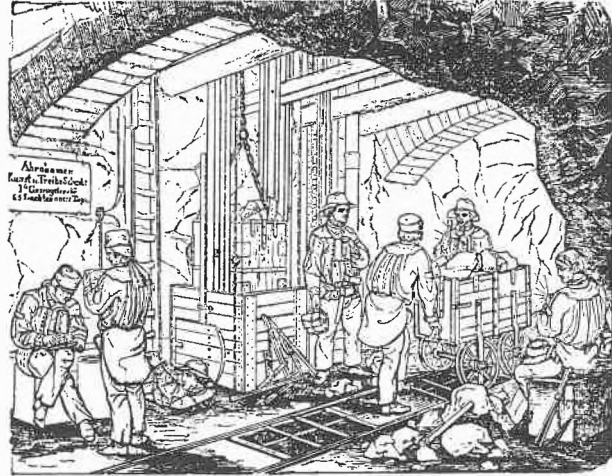


Abb. 2: Das «Füllort». Zeichnung aus Heuchlers Werk «Die Bergknappen».

Das weite Gebiet der Antarktis ist noch schlecht erforscht, aber es ist schon genügend darüber bekannt, dass hohe Erwartungen aufgekommen sind [5]. Energieträger und Metallerze in grossen Mengen werden vermutet. In Spuren sind schon gefunden worden: Erdöl, Uran, Gold, Silber, Eisen, Mangan, Molybdän, Kupfer, Blei, Nickel und Chrom. Um unter den schwierigen Umständen ernsthaft nach den Mineralagern zu suchen, und sie kommerziell auszubeuten, fehlen zur Zeit noch die technischen Mittel, sie werden jedoch entwickelt.

Auch das Meerwasser wird in einiger Zukunft als Quelle grosser Erzmengen ausbeutbar sein. Jeder Ku-

Tabelle 3

Material	Land (a) [t]	Eisen-Mangan-Knollen (b) [t]	Meerwasser (c) [t]	Erdkruste (d) [t]
Al	3,6 Mrd.	–	18 Mrd.	80000 Bill.
Ch	8,9 Mrd.	–	80 Mrd.	110 Bill.
Cu	1,06 Mrd.	3 Mrd.	6 Mrd.	63 Bill.
Fe	710 Mrd.	130 Mrd.	18 Mrd.	58000 Bill.
Mn	24 Mrd.	160 Mrd.	4 Mrd.	1300 Bill.
Pb	1,8 Mrd.	4 Mrd.	60 Mill.	12 Bill.
Hg	0,92 Mill.	–	60 Mill.	9 Mrd.
U	29 Mill.	–	6 Mrd.	180 Mrd.

(a) Nach *Dennis Meadows*: Dynamics of Growth in a Finite World.

(b) Annahme, dass eine Billion Tonnen Erz abbaubar sind. Grosse Unsicherheit.

(c) National Research Council, Resources and Man (W.H. Freeman, San Francisco 1969).

(d) Nur die oberste Schicht, etwa 4% der Gesamtmenge (US Mineral Resources, 1973).

bikkilometer enthält ungefähr 37,5 Mio. Tonnen an Feststoffen in gelöster Form oder in Aufschlemmungen, so vor allem Natrium, Chlor, Kobalt, Blei, Quecksilber, Gold und viele weitere Mineralien.

Eine Übersicht bieten die Tabellen 3 und 4 über einige Reserven an Land und im Meer. Die Zahlen der beiden Tabellen weichen stark voneinander ab, es handelt sich um Schätzungen.

Tabelle 4: Zusätzliche Mineralreserven durch Nutzung des Meeresbodens nach Schätzungen von *Lampietti* und *Mero*

Rohstoff	Nach <i>Lampietti</i>	Nach <i>Mero</i>
Kupfer	60–300 Mill. t	7,9 Mrd. t
Nickel	60–300 Mill. t	14,7 Mrd. t
Kobalt	60–300 Mill. t	5,2 Mrd. t
Mangan	2– 10 Mrd. t	360 Mrd. t

Quelle: *D. Krebschull*: Rohstoff- und Entwicklungspolitik.

Neue Technologien helfen, Erdölvorkommen weit besser zu nutzen [6]. Die Welt-Erdölreserven werden zur Zeit auf rund 90 Milliarden Tonnen beziffert. Diese Schätzung umfasst jedoch nur die mit der heutigen Technik gewinnbaren Mengen. Im Jahre 1930 betrug der durchschnittliche Entölungsgrad lediglich 15%; die seitherige Forschungsarbeit der Fördertechniker hat jedoch dazu geführt, dass der Entölungsgrad auf durchschnittlich etwa 35% gestiegen ist. Er variiert je nach Ölfeld zwischen etwa 5% und 70%. Hinter den derzeit ausgewiesenen Reserven der bekannten Erdöllagerstätten der Welt stehen deshalb noch riesige stille Reserven von rund 200 Milliarden Tonnen, von denen wahrscheinlich mindestens die Hälfte noch gewonnen werden kann. Es gibt bereits einige Verfahren zur wesentlichen Steigerung des Entölungsgrades (Chemisches Fluten – Feuerfluten – Polymerfluten).

Optimistischer als bisher wird auch die schliesslich unabwendbare Steigerung der Steinkohleverwendung betrachtet, von der man der Emission von Schwefeldioxid wegen eine arge Zunahme der Luftverschmutzung befürchtet. Bei den neuen Verfahren, die bis etwa Mitte der achtziger Jahre zum Einsatz kommen dürften, handelt es sich um eine Kohledruckvergasung, die Wirbelschichtfeuerung und ein Kohleumwandlungsverfahren. Bei letzterem Verfahren sinkt auch die Erzeugung von Stickoxid auf etwa 30% der bisher bei Kohlekraftwerken beobachteten Werte [7].

*Kahn* ist der Auffassung, dass sich fast jedes Metall durch andere Stoffe ersetzen lässt. Mit einer Ausnahme: «Das einzige, bei dem man sich fragen muss, ob die Behauptung, dass im Prinzip keine Industriegesellschaft von nur *einem* wichtigen Rohstoff abhängig sein kann, ist das Eisen, da der weltweite Verbrauch die Grundlage unserer stahlorientierten Zivilisation darstellt.» Dieser Werkstoff – das darf nicht übersehen werden – wird von der heutigen Technik, besonders für ihre hochentwickelten Produkte, fast ausnahmslos nur als Legierung verwendet, um ihm die der Verwen-

dungsart entsprechenden Eigenschaften zu geben. Dadurch werden mehrere weitere Metalle unentbehrlich, so u. a. Silizium, Molybdän, Wolfram, Chrom, Nickel, Vanadium.

Mit einigem Recht weisen optimistische Denker auf die sich Schlag auf Schlag folgenden wissenschaftlichen Leistungen hin, die auch materialtechnische Probleme schwierigster Art zu lösen vermögen. Ein Beispiel: Chemie und Physik der Laserstrahlen erlauben Stoffumsätze nicht nur im präparativen, sondern auch im industriellen Massstab. Die Anwendungen werden sich zwar im allgemeinen beschränken auf teure Produkte wie Pharmaka, isotoopenreine Verbindungen und organisch-chemische und biochemische Zwischenprodukte, in einzelnen Fällen aber auch den Ersatz bei Grossprodukten erlauben.

Seit 1976 ist es den Chemikern zunehmend gelungen, Reaktionen mit Laserbestrahlung bei Raumtemperatur durchzuführen, die normalerweise hohe Temperaturen erfordern. In bestimmten Reaktionsmischungen konnte ein Reaktionsweg selektiv unter anderen möglichen Reaktionsabläufen hervorgehoben werden und es gelang, Produkte zu erzeugen, die mit konventionellen Techniken nur schwer zu gewinnen sind. In diesem Zusammenhang ist die labormässige Gewinnung von Reaktorbrennstoff durch Anreicherung von Uran 235 mit Hilfe von Laserlicht zu erwähnen [8].

Für den Fall, dass in einer sehr fernen Zukunft trotz den genannten grossen Rohstoffquellen – in anbetracht der expandierenden Wirtschaft – diese einmal zu versiegen drohten, könnte nach *Kahn* vorwiegend auf *rückgewonnene* Rohstoffe abgestellt werden. Über das Problem der Menge spricht er sich nicht aus.

Bei seinen optimistischen Überlegungen nimmt *Kahn* an, dass bei einer schliesslichen Weltbevölkerung von 15 Milliarden Menschen (im Jahre 2176) der Weltbedarf an Rohmaterialien das Sechzigfache des heutigen betragen werde.

Sehr utopischen Eindruck machen die unser Thema betreffenden Auffassungen von Dr. Br. L. Stanek [9]. «Technisch ist man sicher in der Lage, noch vor Ablauf dieses Jahrhunderts das erste Bergwerk auf dem Mond zu errichten.» In nicht ferner Zeit werden nach Stanek immer mehr Teile der Industrie von der Erde weg verlegt, an Orte wo mit praktisch unbegrenzten Rohstoff- und Energiereserven riesige Kraftwerke, Bergwerke und Fabriken aufgebaut werden, alles mit dem Zweck, die Erde als den ursprünglichen Lebensraum des Menschen zu erhalten und dennoch ein hohes Zivilisationsniveau zu garantieren. Als Transportmittel wird auf dem Mond eine Abschusseinrichtung nach dem bekannten Prinzip der Magnetschienenbahnen (Linearmotor) erstellt. Damit lassen sich – nach *Stanek* – unter Umgehung des Raketenprinzips, Frachtnutzlasten mit etwa 100 g Beschleunigung in nur 2,5 Sekunden auf einer Strecke von etwas mehr als 3 km auf Fluchtgeschwindigkeit vom Mond schießen. Dies nicht mehr mit Treibstoffenergie, sondern mit solcher

eines Mondkraftwerkes. In solcher Weise könnte jährlich rund eine Million Tonnen Monderz nach der Erde transportiert werden.

Die wenigen bisher spektroskopisch untersuchten Asteroiden, welche periodisch in die Nähe der Erde geraten, bestehen vorwiegend aus Eisen-Magnesium-Silikaten sowie verschiedenen Aluminiumsilikaten. Wahrscheinlich sind auch Eisen, Nickel und Nickellegierungen in hoher Konzentration vorhanden. Es gibt rund 1000 Asteroiden mit einem Durchmesser von einem bis zu mehreren Kilometern, welche infolge ihrer stark exzentrischen Sonnenumlaufbahn von der Erde aus relativ leicht zugänglich wären. Der kleine Planet Eros nähert sich der Erde bis auf 2,25 Mio. Kilometer. Noch grössere Bahnexzentrizitäten weisen die Planetoiden Albert, Alinda und Ganymed auf, und Hermes kann sich der Erde sogar auf 600000 km nähern, also auf weniger als das Doppelte des Erde-Mond-Abstandes.

Um Mineralien und Metalle von kleinen Asteroiden auf die Erde zu transportieren, müssten diese zu riesigen Schaummassen verarbeitet werden, welche auf eine flache Eintrittsbahn gebracht würden. Der aerodynamische Widerstand würde die Geschwindigkeit des Materials abbremsen, ohne es zu schmelzen. Die Metallschaummasse müsste dann auf das Meer niedergehen, würde dort infolge ihrer niedrigen Dichte schwimmen und könnte zu küstennahen Metallwerken abgeschleppt werden.

Was die Errichtung von Arbeitsstätten im Weltraum betrifft, sei auf die enormen Kosten hingewiesen: Selbst unter optimistischen Voraussetzungen kostet bei heutigen Preisen der Transport einer Masse von 1 Kilo in eine Erdumlaufbahn etwa 250 Dollar [10].

Bei der Lektüre solcher Visionen erinnert sich der Verfasser an eine Äusserung von *John Steinbeck* in «Meine Reise mit Charley»: «Was die brennenden, sengenden, eisigen und giftigen Waffen des Nichtlebens nicht erreichten, das können, bis zur Zerstörung und Auflösung, die pervertierten Taktiken des Weiterlebens vollbringen. Wenn die anpassungsfähigste Art, der Mensch, weiterhin so um sein Leben kämpft wie bisher, kann er nicht nur sich selber, sondern auch alles andere Leben auslöschen» [14].

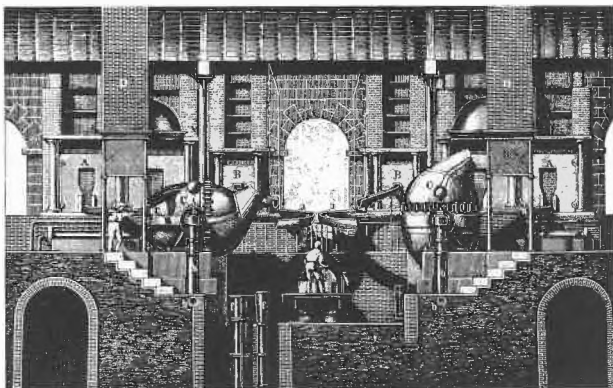


Abb. 3: Bessemer-Stahlwerk vor 100 Jahren.

### 3. Vorwiegend pessimistische Einschätzung

Es bestehen kaum Zweifel darüber, dass mit vielfachem Energieaufwand für die Schürfung der Erze noch sehr beträchtliche Mengen gewonnen werden können, die in bisherigen Schätzungen nicht inbegriffen sind. Die Forschung nach Erz- und Brennstoffvorkommen wird schliesslich weltweit mit grossen technischen und finanziellen Mitteln sich fortsetzen. Ein Beispiel zur Einleitung einer umfassenden allgemeinen Rohstoff-Forschung ist das im Juli 1976 durch das Deutsche Bundesministerium für Forschung und Technologie veröffentlichte Rahmenprogramm «Rohstoff-Forschung 1976–1979». In den vier Jahren sollen 248 Mio. DM direkt und rund 60 Mio. DM aus andern Programmen für die Rohstoff-Forschung aufgewendet werden. Ziele des Programmes sind ausser der Sicherung und Erweiterung der Rohstoffbasis die Einsparung und Wiederverwendung von Rohstoffen. Der Erkundungsbereich für Rohstoffe soll in grössere Tiefen ausgedehnt und die Suchmethoden für Rohstoffvorkommen sollen verbessert werden [11].

Zu diesem Problem äussert sich *Kranebitter* [1] indes wie folgt: «Vor allem dürfen wir nicht vergessen, dass die Probleme von Not, Mangelercheinungen und Rohstoffverknappung, denen wir in nächster Zukunft gegenüberstehen werden, nur mit Hilfe ausreichender Energie bewältigt werden können.» Und weiter: «Die optimale Lösung der Energiefrage ist der Schlüssel für die Weiterentwicklung der Menschheit überhaupt.» Für die Grenzen des Energiebedarfs bestehen verschiedene Schätzungen. Nach Weinberg-Hammond ergibt sich, fussend auf einer Annahme von 20 Milliarden Menschen mit einem Leistungsbedarf von je 20 kW, eine Erhöhung der durchschnittlichen Umwelttemperatur von 0,2°C, ein durchaus zulässiger Wert im Vergleich zu tatsächlich eingetretenen Temperatursprüngen der historischen Vergangenheit. Doch die Berechnung von *Meyer-Abich* – sie fusst auf der Annahme von 30 Milliarden Menschen zu 100 kW/Kopf Leistungsbedarf – führt zu einer unzulässigen Erhöhung der Umwelttemperatur und ist deshalb als eine jenseits der erlaubten Grenze liegende Variante zu betrachten. Ein so hoher Energiebedarf ist aber tatsächlich zu erwarten, wenn die Schürfung ein Vielfaches des heutigen Energiebedarfs erfordert und zudem die weit getriebenen Recyclingprozesse enorme Energien benötigen.

Unzulässige Klimaänderungen können auch eintreten durch zu grossen Anstieg der CO<sub>2</sub>-Produktion und durch Änderung der Höhenozonschichten, welche uns vor der Ultraviolettstrahlung der Sonne schützen. Messungen zeigen übereinstimmend, dass seit dem Jahre 1959 der CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Atmosphäre um rund fünf Prozent angestiegen ist [12]. Hauptursache ist die ungeheure Nutzung fossiler Energiequellen, das heisst die Verbrennung von Erdöl, Kohle und Erdgas, in geringerem Ausmass von Wäldern, hauptsächlich in Afrika und Südamerika. Entwickelt sich der Verbrauch fossi-

ler Brennstoffe im heutigen Ausmass weiter, so dürfte bis zur Jahrhundertwende der  $\text{CO}_2$ -Gehalt schon um 25%, bis zum Jahr 2050 sogar über 100% ansteigen. Hiefür sagen die neuesten Klimamodelle aber einen mittleren Temperaturanstieg der Erdoberfläche um 2 bis 3°C voraus. Damit würde sich der Landwirtschaftsgürtel in Polrichtung verschieben und die Position und Ausdehnung der Trockengebiete würden sich entsprechend ändern. Mit der Erwärmung des Oberflächen-Meerwassers ginge auch die Zirkulation der Ozeane zurück, wodurch die Lebensbasis der Meeresfauna sich erheblich schwächen würde. Langfristig ist zudem mit Änderungen der Massenbilanz der polaren Eiskappen zu rechnen. Ein Ansteigen des Meeresspiegels wäre die Folge.

Nach solchen negativen Auswirkungen eines erhöhten  $\text{CO}_2$ -Gehaltes kämen Schutzmassnahmen bereits zu spät, denn nach einem Stopp der Nutzung fossiler Brennstoffe würde sich der  $\text{CO}_2$ -Überschuss der Atmosphäre nur sehr langsam – in Jahrhunderten – abbauen [12].

Das in Abschnitt 3 in optimistischer Sicht genannte *Recycling* zur Rückgewinnung von gebrauchten Rohstoffen wird zweifellos noch sehr weit entwickelt werden, besonders im Sinne der prozentualen Erfassung gebrauchter Substanzen (einige Beispiele in den Tabellen 5 und 6). Günstig sind chemisch stabile Substanzen und Verwendungsarten, die nicht eine weite Streuung bewirken, also zum Beispiel die Edelmetalle und Kupfer, ungünstig sind Eisen infolge der Verrostung und der Verwendung als Armierung in Beton, sowie Zink und Zinn in ihrer Verwendung als Rostschutz in dünner Schicht. Und wie soll das in den Wäldern verschossene Blei und das Blei der Motor-auspuffgase wiedergewonnen werden?

Tabelle 5: Anteil des Umschmelzschrotts am Verbrauch einiger mineralischer Rohstoffe (nach [16])

Rohstoff	Anteil am Verbrauch [%]	Zuwachsrate des Verbrauchs 1964–1974 [%]	Zuwachsrate Schrott-wiederverwendung 1964–1974 [%]
Kupfer	21,9	2,9	1,4
Blei	15,9	3,0	1,5
Zink	11,5	4,0	2,3
Aluminium	18,3	8,4	7,3

Die meisten Recyclingsverfahren benötigen relativ grosse Energiemengen, womit ihre Anwendung begrenzt wird.

Eine ihrem Wesen gemäss sich ständig erneuernde Stoffgruppe ist die biologische. In dieser sind es vor allem die Hölzer, die ihre grosse Bedeutung als Baustoff über die ganze bisherige Menschheitsgeschichte erhalten haben. Sie reichen aber nur für einen prozentual sehr kleinen Teil des Bedarfs aus, einesteils infolge der ungenügenden Menge, andernteils der zwar vorzüglichen, aber bei weitem nicht für alle Zwecke

ausreichenden Eigenschaften wegen. In vielen Gebieten der Erde ist leider der Holzbestand des argen Raubbaues und unvernünftiger Rodungen wegen sehr gesunken.

Papier ist ein gewaltiger Holzverbraucher. Andererseits hat hierin das Recycling erfolgreich eingesetzt. In der Schweiz und wohl auch in vielen andern Ländern steigt der Altpapieranteil im Verhältnis zum Verbrauch von Jahr zu Jahr. Anno 1970 wurden, verglichen mit dem Gesamtverbrauch an Papier und Karton, 31% Altpapier gesammelt, 1975 waren es schon 46%. In der Kartonfabrikation bildet Altpapier bereits mehr als 80% der Rohstoffbasis. Die in der Schweiz erfasste Altpapiermenge ersetzt einen Holzverbrauch von rund 600000 m<sup>3</sup> [13].

Ein gewisser Optimismus unter pessimistischen Betrachtungen gehört auch der Wiederverwendung von Glas. Im Jahre 1976 wurden in den schweizerischen Glashütten 63000 Tonnen Altglas verwertet. Davon stammen 46000 Tonnen aus Sammlungen in Haushaltungen und 17000 Tonnen aus Flaschenabfüllbetrieben. Bis heute haben sich mehr als 1000 Gemeinden mit rund 4 Mio. Einwohnern für die Altglasverwertung entschieden. Mit einem gut organisierten Sammelsystem wären in der Schweiz etwa 100000 Tonnen Altglas erfassbar. Vom Standpunkt der Energieeinsparung wäre freilich das Ziel zur grösseren Verbreitung der «Wegwerflaschen» erstrebenswerter [13].

Und doch muss offenbar in bezug auf die Wegwerf-sucht noch vieles geschehen. Hiezu sei ein zweitesmal Steinbeck zitiert: «Amerikanische Städte gleichen Dachsbauten. Sie sind von Unrat umgeben – ausnahmslos – eingeeilt zwischen Berge rostender Automobilwracks, sie ersticken fast im Schutt. Alles, was wir brauchen, wird in Kisten, Kartons, Behältern geliefert, der sog. Verpackung, auf die wir so grossen Wert legen. Wir werfen mehr weg, als wir benützen. Daran, wenn nicht an anderen Dingen, lässt sich das zügellose Übermass unserer Produkte ablesen. Die Abfallmenge scheint der Massstab des Lebensstandards zu sein ... Ich frage mich, ob einmal eine Zeit kommt, in der wir uns diese Verschwendung nicht mehr leisten können, in der wir nicht mehr die chemischen Abfälle in die Flüsse leiten, den Schrott überall auftürmen und den radioaktiven Müll tief in die Erde oder ins Meer versenken können. Wenn ein Indianerdorf im Unrat zu ersticken drohte, zogen die Einwohner weiter. Es gibt keinen Ort, wo wir hinziehen könnten» [14].

#### 4. Ersatztechnik

Sobald sich die ersten deutlichen Zeichen der Erschöpfung einzelner Rohstoffe einstellen, wird sich die technische Forschung intensiv mit Ersatzproblemen befassen – vielleicht für manche Fälle reichlich spät. Für Automobiltreibstoffe ist diese Etappe seit einigen Jahren im Gange – bisher mit mässigem Erfolg – und es zeigt sich dabei, wie sehr die Zeit drängt. Die Er-

satztechnik wird geradezu ein wesentliches Charakteristikum der nächsten hundert Jahre sein. Sie beginnt für die meisten Werkstoffe schon bei der angewandten, problemorientierten Mineralogie. Mit ihren grundlegenden Erkenntnissen über die Entstehung, die strukturellen Besonderheiten, Eigenschaften und Verwandtschaften der Mineralien kann die Mineralogie richtunggebend sein für den Ersatz zu Ende gehender Rohstoffe durch andere und für die Aufarbeitung von anorganischen Abfallstoffen [15]. Ersatzstoffe sollten mit tunlichst geringem Nachteil ihren Dienst versehen. In manchen Fällen wird dies zutreffen, aber grösser ist wahrscheinlich die Zahl der nachteiligen Fälle, teils in qualitativer, teils in preislicher Hinsicht. In den meisten Fällen sind es nämlich mehrere Werkstoffeigenschaften, welche für bestimmte Anwendungen wesentlich sind. Der Ersatzstoff wird die eine und andere dieser Eigenschaften ganz oder zum Teil auch aufweisen, meist aber gesamthaft doch Nachteile, manchmal gravierender Art. Die Ersatzforschung wird es deshalb mit einer zeitweise verzweifelnd ruhelosen Problematik zu tun haben.

Kunststoffe haben schon bisher in sehr zahlreichen Fällen Metalle verdrängt. Diese Entwicklung dürfte sich bei beginnendem Mangel einzelner Metalle rasant fortsetzen, sofern der kommende Mangel an Erdöl, des bisher weitaus wichtigsten Ausgangsstoffes der Kunststoffe, durch Verwendung anderer Ausgangsstoffe kompensiert werden kann. Dies dürfte zutreffen: Zunächst wird Steinkohle vermehrt einzusetzen sein. Zeitlosen Ersatz dürften alsdann vermutlich Wasserstoff (durch Elektrolyse des Wassers unbeschränkt vorhanden), Sauerstoff, CO und CO<sub>2</sub> ermöglichen, wenn auch mit deutlicher Verteuerung. Dazu für einzelne Kunststoffe Stickstoff, Schwefel, Calcium, Chlor, Fluor, Jod, Silizium und andere unbegrenzt vorhandene Elemente.

Kunststoffe werden, noch weit mehr als heute schon, die Rolle von Zinn und Zink (Oberflächenschutz), Blei usw. zu übernehmen haben, von Kupfer für nichtelektrotechnische Anwendungen. Das einzige Metall, das Kupfer als Stromleiter in sehr vielen Anwendungsfällen ersetzen kann und dies heute schon in freilich bescheidenem Masse tut, ist Aluminium, dessen spezifische elektrische Leitfähigkeit ungefähr halb so gross ist wie für Kupfer. Doch sind zur Aluminiumgewinnung grosse Energiemengen nötig. Silber, als bester Stromleiter, kommt seines hohen Preises wegen nicht in Betracht. Die Verwendung von Kupfer für ganze Hausdächer und -fronten wird von selber untragbar werden, wenn dereinst die Kupferpreise sehr hoch steigen. Glücklicherweise – für die Elektrotechnik – eignet sich das Recycling für Kupfer besonders gut, es wird bei stark erhöhten Preisen, verursacht durch Erzangel, wesentlich über den heutigen Anteil von ca. 38 % steigen. Die vielen vorzüglichen Kupferlegierungen (Messing, Bronzen) werden vermutlich deutlich zurückstehen müssen zugunsten des elektrotechnischen Reinkupfers.

Die Halbleitertechnik steht günstig da, weil Silizium, ihr wichtigster Werkstoff, in unbegrenzter Menge vorkommt. Ein Glück auch für die Fe-Si-legierten Transformatoren- und Dynamobleche der elektrischen Starkstromtechnik. Enorme Ersatzforschungen werden die medizinischen Präparate bedingen, sobald die Petrochemie auf Mangelerscheinungen stossen wird. Ersatzforschung und Ersatztechnik werden dereinst leiden unter der *Gleichzeitigkeit* allzuvieler diesbezüglicher Probleme. Man kann damit kaum früh genug beginnen.

Fachverbände, deren Tätigkeitsgebiet durch allfälligen Mangel einzelner Werkstoffe besonders arg betroffen würde, sollten diese Probleme mehr als bisher recht bald in ihren Publikationsorganen und Vortragssymposien diskutieren, um ihre Situation abzuklären und geeignete Massnahmen anzulegen.

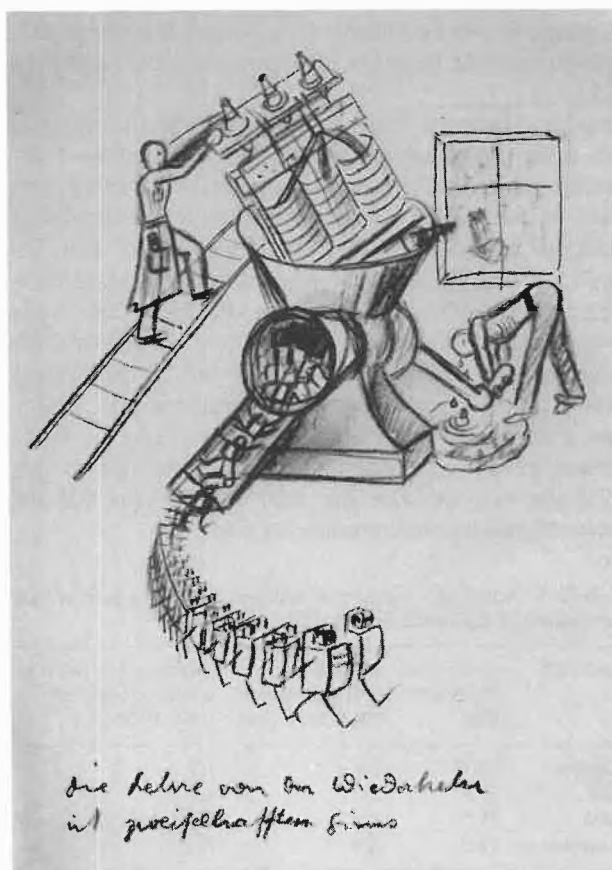


Abb. 4: Recycling, angewandt auf einen verschrotteten Transformator. Humoristische Skizze von Sascha Felix.

## 5. Rohstoffpolitik

Die internationale Rohstoffpolitik hat sich zu einem beachtlichen Problemkreis ausgewachsen. Ein sehr grosser Anteil der Rohstoffvorkommen entfällt auf die Entwicklungsländer. In diesem besteht der Eindruck, dass der politischen Selbständigkeit die ökonomische noch nicht gefolgt ist. Dem Kampf gegen den Kolo-

nialismus folgt der Kampf gegen das System der wirtschaftlichen Ausbeutung. Dieser gewinnt an Schwungkraft durch das mit grosser Publizität verbreitete Bewusstsein für die Knappheit von Rohstoffen und den Machtzuwachs der Dritten Welt im Verlauf der letzten Jahre.

Tabelle 1 gibt Auskunft über den Anteil der Ländergruppen an den Weltvorräten mineralischer Rohstoffe im Jahre 1974 [16].

In Anbetracht unterschiedlicher Abhängigkeitsgrade und Interessen, unterschiedlicher politischer Ausrichtung und wirtschaftlicher Situationen gelang den westlichen Industrienationen keine Koordinierung und wesentliche Gegenmachtbildung.

In einer Veröffentlichung des Europäischen Statistischen Amtes wird auf die hohe Rohstoffabhängigkeit der Neunergemeinschaft von Drittländern hingewiesen. Es vermittelt aber auch Unterlagen, welche zeigen, dass durch Recycling diese Abhängigkeit deutlich herabgesetzt werden könnte. Für das Jahr 1975 gelten diesbezüglich folgende Zahlen:

Tabelle 6 [19]

Metall	Primäre Drittlandabhängigkeit in [%]	Drittlandabhängigkeit bei Recycling in [%]
Aluminium	74	38
Blei	91	64
Kupfer	99	85
Zink	82	70
Zinn	95	66
Mangan	99	ca. 88
Nickel	100	ca. 98
Wolfram	77	–
Eisen	76	40

Den Entwicklungsländern geht es zunächst um eine möglichst gute Stabilisierung der Rohstoffmärkte und eine Hebung der Exporterlöse aus Rohstoffen, die Kontrolle multinationaler Unternehmen und die Beteiligung an der Verarbeitung und dem Markt der Rohstoffe.

*Rohstoffkartelle* und *Rohstoffabkommen* bezwecken das Treffen von Massnahmen zur Beeinflussung der Märkte. Die *Kartelle* umfassen nur die Produzentenländer, die *Rohstoffabkommen* dagegen sowohl die Export- wie die Importländer. In jüngster Zeit artikulieren die Entwicklungsländer auf internationaler Ebene ihre Forderung nach Duldung von Rohstoffkartellen und Verstaatlichung z.B. in der «Erklärung über die Errichtung einer neuen Weltwirtschaftsordnung», der «Charta der wirtschaftlichen Rechte und Pflichten der Staaten» und der «Entschiessung der 7. Sondergeneralversammlung der Vereinten Nationen». Ausserdem wurde in den letzten Jahren für verschiedene Rohstoffe-

versucht, Produzentenallianzen zu bilden: Die vier bedeutendsten Kupferexporteure schlossen sich 1976 zum «Rat der kupferexportierenden Länder» (CIPEC) zusammen, den sie auf Anbieter von Substitutionsprodukten auszudehnen suchen und in dem sie eine intensive Zusammenarbeit, z.B. zur Vereinbarung von Exportquoten, pflegen.

Die führenden Bauxitexporteure in Australien, Jamaika, Guyana, Sierra Leone, Guinea, Surinam und Jugoslawien schlossen sich 1974 zur Internationalen Bauxitvereinigung (IBA) zusammen. Weitere Bestrebungen solcher Art gibt es für Wolfram, Chrom, Quecksilber, Eisenerz, Kautschuk usw.

*Kupfer*, dieses besonders für die Elektrotechnik unentbehrliche Metall, ist der zweitwichtigste von den Entwicklungsländern exportierte Rohstoff. Auf die CIPEC, den Produzentenzusammenschluss der Länder Zaire, Sambia, Chile und Peru, entfielen 1972 etwa ein Drittel der Weltproduktion und zwei Drittel der Weltexporte. Der bei weitem grösste Kupferproduzent und -verbraucher sind die USA. Weitere wichtige Kupferproduzenten sind Kanada und Australien.

Seit 1956 hat es vier *Zinnabkommen* gegeben, die sieben Erzeuger- und 22 Verbraucherländer, nicht aber den grössten Zinnverbraucher, die USA, umfassten. Die Erzeugerländer haben den Preis seit 1956 weit über das Steigerungsniveau aller andern Metalle heben können. Dies hat zu einer bedeutenden Steigerung der Zinnengewinnung aus Alt- und Abfallmaterial bis auf gegenwärtig 28% des Verbrauchs geführt, ferner zu einer zunehmenden Substitution von Zinn durch Ersatzstoffe.

*Bauxit* ist der Rohstoff zur Aluminiumherstellung und zur Herstellung von Schleifmitteln und feuerfesten Steinen. Von den gesamten Weltbauxitexporten entfallen 71% auf die Entwicklungsländer, 56,6% auf die wichtigsten unter ihnen: Malaysia, Bolivien und Thailand. Auf Australien entfallen 21% der Bauxitförderung, auf die USA, Australien und Frankreich zusammen 41% der Tonerdeproduktion (Aluminiumoxid). Der Gründung der International Bauxit Association (IBA) durch Australien, Jamaika, Surinam, Guyana, Guinea, Jugoslawien und Sierra Leone sehen die Verbraucher mit einiger Gelassenheit entgegen, denn die Bauxitförderung und Aluminiumerzeugung der westlichen Welt ist auf sechs Konzerne konzentriert, welche die Verfügungsmacht der Produzentenstaaten stark einschränken. Zudem gelten die Bauxitvorkommen als nahezu unerschöpflich. Schliesslich ist eine erhebliche Steigerung der *Recycling-Schrottverwendung* von gegenwärtig etwa 18% des Verbrauchs wirtschaftlich möglich.

Von den 3,45 Mio. Tonnen Weltförderung von *Blei* entfallen etwa 19% auf die Dritte Welt, auf die wichtigsten westlichen Förderländer USA, Australien und Kanada entfallen mit 34,7% fast dreimal soviel wie auf die wichtigsten Entwicklungsländer. Der Anteil von Bleischrott zum Weltbedarf beträgt etwa 16%.

### Bestrebungen zu einem internationalen Ressourcen-Management

Die Verknappung der Ressourcen ist einer der Hauptfaktoren, der bei den Überlegungen zu einer neuen Weltwirtschaftsordnung berücksichtigt werden muss [17]. Das Spektrum der Vorschläge reicht von fiskalischen Massnahmen bis zu Forderungen nach einer Ökodiktatur oder einer Alternativ-Zivilisation. Der älteste und einfachste dieser Vorschläge ist derjenige, den Frankreich zur UNCTAD-Konferenz 1964 unterbreitete. Ein weiterer Vorschlag denkt an eine Organisation zwischen den Industrienationen, welche die technischen und finanziellen Mittel und eine ähnliche Sicht der Dinge besitzen. Sie könnte Handelsbedingungen formulieren, Investitionen koordinieren und eine gemeinsame Forschung tätigen. An den Genfer Nord-Süd-Verhandlungen über einen «Gemeinsamen Fonds für das Integrierte Rohstoffprogramm» lagen 1977 die Positionspapiere der «Hauptfraktion» – Industrieländer (Gruppe B) und Entwicklungsländer (Gruppe 77) – vor, nichts dergleichen jedoch von Seite des kommunistischen Blocks (Gruppe D). Zweck der Verhandlungen sollte (nach Papier Gr. B) sein, der Verpflichtung auf Schaffung eines Fonds praktische Wirkung zu geben und neue Dynamik in die Reformbemühungen der Weltrohstoffwirtschaft zu bringen. Die Realisierung der «Neuen internationalen Weltwirtschaftsordnung» sollte grössere Gerechtigkeit und mehr Rationalität in den Beziehungen zwischen Produzenten und Verbrauchern schaffen [18]. Montbrial schlägt vor, die Ressourcen unseres Planeten durch eine internationale Organisation verwalten zu lassen. Measovic regt an, ein System eines weltweiten Rohstoff-Managements zu errichten, das darauf wirken soll, mittels einer Preispolitik, die sich nicht nur an Angebot und Nachfrage, sondern auch an dem Volumen der verbleibenden Ressourcen orientiert, deren Nutzung zu verlängern. I. Fetscher legt eine Gesellschaft des Nullwachstums, also eine Alternativ-Zivilisation nahe, in der die Haltungen und Werte der neuzeitlichen europäisch-nordamerikanischen Zivilisation durch qualitativ andere ersetzt werden.

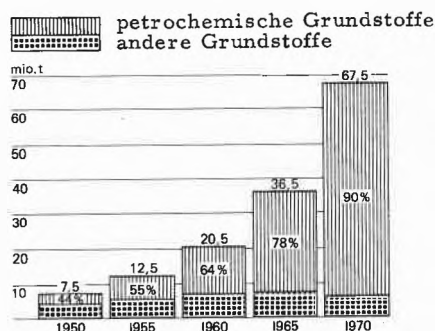


Abb. 5: Entwicklung der Grundstoffversorgung der Schweizerischen chemischen Industrie (aus «Die chemische Industrie der Schweiz» Ausgabe 1977).

Je nach dem Ausmass und der Bedeutung der vorausgesagten zukünftigen Ressourcenknappheit sind auch die *Empfehlungen* der verschiedenen Modelle unterschiedlich strikt: Je ernster die angenommene Verknappungsgefahr, desto strenger auch die empfohlenen Regulierungen. Bei der Beurteilung solcher Vorschläge sollte man stets im Auge behalten, dass an die rapide Verknappung der Weltrohstoffvorräte geglaubt, sie aber nicht bewiesen werden kann [7].

### Zusammenfassung

Die Probleme der Rohstoffbeschaffung, vor allem der Werkstoffe aller Art, in einer nahen und fernerer Zukunft, werden einer vielseitigen Betrachtung unterworfen. Einesteils werden die Ansichten bei optimistischer Beurteilung, andererseits bei eher pessimistischer Beurteilung diskutiert, wobei auch der Zusammenhang der Rohstoff-Förderung aus erzarmen Schichten der Erdkruste und der Meere, ferner der Recyclingprozesse, mit dem Energieproblem berührt wird. Darnach folgen Betrachtungen über die Probleme des Ersatzes schliesslich fehlender Werkstoffe und die dadurch bedingte Ersatzforschung. Auf die zu erwartende, erschwerend wirkende Gleichzeitigkeit allzuvieler diesbezüglicher Aufgaben wird hingewiesen. Der letzte Abschnitt gibt Auskunft über den Stand der internationalen Rohstoffpolitik, die Rohstoffkartelle und -abkommen, Bestrebungen zu einem internationalen Ressourcenmanagement und einige Vorschläge zu internationaler Verwaltung aller Ressourcen unseres Planeten. Ein ausführliches Quellenverzeichnis erleichtert dem Leser ein tieferes Vordringen in die dargestellten Probleme.

### Verwendete Literatur:

- 1 F. Kranebitter: Energie – gestern, heute, morgen. E und M 91 (1974) 446–454.
- 2 C. W.: Gesellschaftliche Grenzen des Wachstums. Interdisziplinäre Veranstaltung von Universität und ETH. NZZ Nr. 132, 1977.
- 3 R. Carpenter: Die natürlichen Hilfsquellen. Amerikanische Analysen aus jüngster Zeit. In Friedrich Ebert-Stiftung «Die Zukunft der Energie- und Rohstoffversorgung». Bonn/Bad Godesberg 1976.
- 4 H. Kahn: Vor uns die guten Jahre. Verlag Fritz Molden, 1976.
- 5 R. Bernheim und I. Everson: Forschungsgebiet Antarktis – eine Schatzkammer für die Zukunft. NZZ Nr. 242, 1977.
- 6 H. Steinert: Zweite und dritte Ernte aus dem Ölfeld. NZZ Nr. 227, 1977.
- 7 Sa W.: Steinkohlekraftwerke künftig umweltfreundlicher. NZZ Nr. 227, 1977.
- 8 mpg/hc.: Neuartige Chemie und Physik mit Laserstrahlen. NZZ Nr. 144, 1977.
- 9 B. Stanek: An der Schwelle zum dritten Raumfahrtjahrzehnt. ex libris Heft 10 (1977) 13–20.
- 10 vgt.: Mond und Asteroiden als Rohstoffquellen. NZZ Nr. 44, 1978 (nach Chemical and Engineering News, 29. August 1977).

- 11 *Ri.*: Deutsches Programm zur Rohstoff-Forschung. NZZ Nr. 171, 1976.
- 12 *H. Oeschger*: Wachsende Sorge über das Kohlendioxidproblem. NZZ Nr. 240, 1977.
- 13 *Schweizerische Gesellschaft für Umweltschutz*: Bull. Nr. 3, 1977, 4.
- 14 *J. Steinbeck*: Meine Reise mit Charley. Diana Verlag, Zürich 1976.
- 15 *G. Bayer*: Der Fluorit. Mineral, Rohstoff und Modellstruktur keramischer Werkstoffe. STZ 71 (1974) 485–498.
- 16 *M. Tietzel*: Internationale Rohstoffpolitik. Verlag Neue Gesellschaft GmbH 1977.
- 17 *M. D. Mesarovic*: Verknappung. Die neue Internationale Wirtschaftsordnung in der Diskussion. Deutsche Gesellschaft für die Vereinten Nationen, Bonn 1976, S. 25.
- 18 *zi*: Positionen von Nord und Süd zum Gemeinsamen Fonds. Genfer Verhandlungen. NZZ Nr. 263, 1977.
- 19 *W. W.*: Hohe Rohstoffabhängigkeit der Europäischen Gemeinschaft. Abhilfe durch Recycling. NZZ Nr. 241, 1977.
- 20 *D. Krebschull*: Das integrierte Rohstoffprogramm. Prüfung entwicklungstechnischer Ansätze im Rohstoffvorschlag der Unctad. Verlag Weltarchiv GmbH, Hamburg 1977.
- 21 *Kommission der Europäischen Gemeinschaften*: Information Entwicklung und Kooperation: Das Rohstoffproblem. App. 1376. FS: Comerbru 21 877.109/x/76-D.
- 22 *O. Matzke*: Sozialdemokratischer Wissenschaftler über internationale Rohstoffpolitik. Verlag Neue Gesellschaft GmbH 1977.
- 23 *O. M.*: Die Position der westlichen Industrieländer zu einem gemeinsamen Rohstoff-Fonds. NZZ Nr. 250, 1977.
- 24 *O. M.*: Präzisierte Anforderungen der «Gruppe der 77» an den Gemeinsamen Rohstoff-Fonds. NZZ Nr. 220, 1977.
- 25 *gr*: Bergbausterben in Österreich. NZZ Nr. 173, 1977.
- 26 *Tic*: Die Weltmeere als Rohstoffquelle von morgen. STZ 34 (1959) 695.
- 27 Amerikanisches Interesse am Meeresboden-Bergbau. Untersuchungen verschiedener privater Konsortien. NZZ Nr. 176, 1977.
- 28 *H. Bäcker*: Erzschlämme. Auf der Suche nach neuen Rohstoffquellen im Meer. NZZ Nr. 122, 1976.
- 29 *R. Moser*: Fortschreitende Waldzerstörung am Amazonas. NZZ Nr. 170, 1977.
- 30 *E. Merian*: Auswahlkriterien für relevante Umweltforschungsprojekte insbes. im Bereich der Chemie. Chimia 31 (1977) 229.
- 31 *W. Kaiser*: Kunststoffrohmaterialien heute und morgen. Kunststoffe – Plastics 8 (1977), 12–14.
- 32 *A. Imhof*: Betrachtungen über einige Aufgaben der Zukunftsforschung im Hinblick auf die Endlichkeit unseres Planeten. STZ 43 (1972) 861.
- 33 *A. Imhof*: Sorgen um Kupfer im Bereich der Elektrotechnik. Bull. SEV/VSE 67 (1976) 1087.
- 34 *M. Kersten*: Energie der Zukunft. Mitteilungen der Techn. Univ. Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig XII, Heft III/IV (1977) 30.
- 35 *Ra*: Jungfernflug in die achtziger Jahre – Erfolgreiche Erprobung der Raumfähre. NZZ Nr. 193, 1977.
- 36 *nxk*: Was kostet eine Fahrt mit Space Shuttle? NZZ Nr. 251, 1977.

## Les Boues Issues du Traitement des Eaux Usées: une Intéressante Source de Protéines pour l'Alimentation des Animaux

D. Stafford \*

L'University College de Cardiff, au pays de Galles, vient de mettre au point une méthode simple et économique d'extraction de protéines à partir des eaux usées. Cette nouvelle technique a déjà suscité un grand intérêt dans de nombreux pays.

Les installations de traitement des eaux usées peuvent différer grandement les unes des autres mais toutes procèdent d'abord à une décantation, qui laisse se déposer les boues primaires. Lorsqu'on soumet celles-ci à une action biologique on obtient des boues secondaires. Boues primaires et boues secondaires sont ensuite dénaturées et parfois séchées avant leur évacuation définitive.

### Deux manières possibles de procéder

Comme elles sont constituées pour la plus grande part de micro-organismes, ces boues renferment environ 40% de protéines, que l'on peut employer de plusieurs manières. Les modes d'utilisation se classent en gros

en deux catégories: ou bien on sèche les boues, préalablement traitées ou non, et on les inclut directement dans les mélanges servant à la confection des aliments pour animaux, ou bien on essaie d'en améliorer la qualité soit en extrayant les substances utiles qu'elles contiennent soit en les transformant en produits utilisables d'une façon ou d'une autre.

La première méthode a l'avantage d'être bon marché, mais elle n'est pas sans danger, car des substances nocives peuvent s'introduire dans la chaîne alimentaire. La deuxième est plus hygiénique, mais elle revient cher.

L'idéal serait une sorte de compromis, dans lequel les boues subiraient un traitement purificateur avant d'être incorporées dans les aliments des animaux. C'est ce qu'à tenté de faire le département de zoologie de l'University College de Cardiff. Les résultats ont été très prometteurs. Des truites ont reçu un aliment contenant des concentrations de plus en plus fortes de boues traitées provenant des eaux usées; elles ont eu une croissance satisfaisante, leur chair a été moins grasse et plus riche en protéines, et l'indice de consommation a été très favorable.

\* David Stafford, docteur ès sciences, professeur de microbiologie à l'University College de Cardiff, Pays de Galles

### Mode d'extraction

La solubilisation chimique de la protéine est un procédé couramment employé dans l'industrie de fabrication des huiles végétales. Elle est souvent précédée d'une fragmentation du résidu laissé par l'extraction de l'huile – que l'on a obtenue par pressage.

La « farine » ainsi produite peut être utilisée telle quelle et constitue alors un ingrédient riche en protéines et en hydrates de carbones que l'on incorpore aux aliments pour animaux. Ou bien on peut, en ajoutant un solvant, former une solution aqueuse ou alcaline, dont on extrait la protéine par lavage suivi d'un séchage. Si l'on veut produire une protéine texturée, il faut en faire une solution concentrée que l'on projette dans un bain acide: la protéine précipite alors sous forme de fibre. A Cardiff nous avons utilisé ces divers procédés pour extraire les protéines des boues activées provenant du traitement des eaux usées, et nous avons obtenu des produits contenant de 80 à 90% de protéines pures d'excellente valeur biologique, c'est-à-dire contenant les proportions voulues d'acides aminés indispensables. Le rendement a varié entre 30 et 45% de la matière sèche de la boue; il ne fait donc aucun doute que la méthode employée est efficace.

### Elimination des métaux

Nous avons dû mettre au point une technique spéciale pour éliminer une grande partie des métaux contenus dans les boues fortement contaminées. Les protéines obtenues après ce traitement peuvent être distribuées directement aux animaux d'élevage et sont conformes aux normes établies par la Communauté européenne. Il en résulte que les métaux seront faciles à éliminer dans les boues qui n'en renferment que de petites quantités, et qu'on pourra obtenir des protéines d'une qualité tout à fait acceptable. Si la Grande-Bretagne adoptait ce procédé d'extraction pour traiter toutes les boues dont elle dispose, elle produirait suffisamment de protéines pour pouvoir réduire d'au moins 20% ses importations de substances riches en matières azotées. Le résidu qui demeure après l'extraction de la protéine a une forte teneur en cellulose et peut lui-même constituer une bonne source de substances nutritives si on le traite avec un acide pour obtenir une solution de sucres, de telles solutions pouvant servir de substrat

pour la culture de micro-organismes tels que les levures.

Près de 50% de la cellule d'une levure consiste en protéines d'excellente qualité. On pourrait disposer d'une plus grande quantité de cellulose en ajoutant des résidus cellulosiques provenant d'autres sources, par exemple l'herbe ou les pailles de céréales. Il faudrait dans ce cas construire une installation de fermentation conçue spécialement pour le recyclage de la cellulose.

### Essais sur des animaux

Le procédé établi à Cardiff est aujourd'hui suffisamment au point pour qu'on puisse installer une usine pilote afin d'examiner si la production de protéines à partir de boues est une opération viable sur le plan commercial. Il faudra soumettre le produit à de nombreux essais d'alimentation animale et voir de cette façon quelles sont les meilleures conditions de son emploi. Les données que l'on possède jusqu'ici indiquent que les protéines obtenues ont une bonne valeur biologique, c'est-à-dire qu'elles sont facilement transformables en protéines animales. Les protéines que l'on peut se procurer actuellement pour l'alimentation des animaux d'élevage coûtent cher, et des économies substantielles seraient réalisées si l'on recourait aux protéines provenant des boues de traitement des eaux usées.

Dans les régions où l'on traite de grandes quantités d'eaux usées et où l'approvisionnement en boues activées est par conséquent important, les quantités de protéines que l'on pourrait ainsi obtenir sont considérables: à partir des deux millions de tonnes de boues qui sortent chaque année de ses grandes installations de traitement des eaux usées, la Grande-Bretagne pourrait tirer pour £ 120 millions de protéines.

Cette solution se présente justement à un moment où il est indispensable d'économiser l'énergie et de réduire le coût de l'alimentation des animaux. Les travaux de l'*University College* de Cardiff ont le mérite de montrer qu'il est à la fois souhaitable et possible de récupérer d'utiles matières organiques et de faire d'un produit jusqu'ici fort peu utilisable une excellente source de cellulose et de protéines.



7. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie  
gleichzeitig mit der Internationalen Fachmesse für Oberflächenbehandlung, *Surface 78*

5. Schweizerisches Treffen für Chemie (Vortragsveranstaltung)

12. bis 16. September 1978 in Basel

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neues Mitglied

Dr. *Johannes Lüthi*, Sonnhaldenstrasse 12, 8413 Neftenbach

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

## Chronik

### Ehrungen, Ernennungen

*Paul Fourmarier-Preis.* Frau Professor *Emilie Jäger* wurde durch die «Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux Arts de Belgique» der Paul Fourmarier-Preis verliehen. Die Preisträgerin ist Ordinaria am mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Bern. Sie befasst sich mit Forschungen auf dem Gebiet der Isotopengeologie.

*Universität Basel.* Die Polnische Universität in London überreichte *Tadeus Reichstein*, Professor emeritus für Organische Chemie, das Diplom eines Ehrendoktors. – Privatdozent Dr. *Edwin Haselbach*, physikalisch-chemisches Institut, wurde zum ausserordentlichen Professor ernannt.

*Universität Bern.* Privatdozent Dr. *Jean-Pierre Colombo*, Direktor des Chemischen Zentrallaboratoriums des Inselspitals, wurde zum Extraordinarius für klinische Chemie ernannt. – Dr. *Jürg Stucki* wurde zum Privatdozent für theoretische Pharmakologie und Biophysik befördert.

*Université de Genève.* Dr. *Paul Müller*, Assistenzprofessor am Département de Chimie Organique, wurde zum vollamtlichen Extraordinarius befördert.

*Universität Zürich.* Dr. *John Ammeter*, Privatdozent und Oberassistent am Institut für Anorganische Chemie und Titularprofessor an der ETH Zürich, wird auf den 1. August 1978 zum Extraordinarius für anorganische Chemie befördert.

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.* *Max Steiner*, Assistenzprofessor, wurde zum ausserordentlichen Professor für Mess- und Regeltechnik ernannt.

*Hochschule St. Gallen.* Professor Dr. *Werner Weber*, ehemaliger Abteilungsleiter an der EMPA St. Gallen, tritt Ende September 1978 von seinem Extraordinariat für Chemie und chemische Technologie zurück (vgl. die Adresse zu seinem 60. Geburtstag in CHIMIA 25 [1971] 67).

Dr. *Hans-Georg Elias*, Präsident des Midland Macromolecular Institute und Honorarprofessor für Chemie an der Michigan Technological University, wurde von der Case Western Reserve University zum Honorarprofessor (Adjunct professor) für Makromolekulare Wissenschaften ernannt.

*Friedrich Miescher-Preis 1978.* Anlässlich der Jahrestagung der Union schweizerischer Gesellschaften für experimentelle Biologie wurde der Friedrich Miescher-Preis 1978 an Dr. *Markus Noll*, Projektleiter am Biozentrum der Universität Basel, verliehen. Dr. Noll erhielt den Preis für seine bahnbrechenden Arbeiten über die Struktur des Chromatins (Neucloproide der Zellkerne).

Die *American Medical Society on Alcoholism* hat Professor Dr. *Jean-Pierre von Wartburg*, medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern, ihre Medaille verliehen. Er wurde damit für seine Forschung auf dem Gebiete des Alkoholstoffwechsels ausgezeichnet. Professor von Wartburg konnte in seinen Arbeiten zeigen, dass individuelle und Rassenunterschiede in der Empfindlichkeit gegenüber Alkohol zum Teil auf vererbte Unterschiede in den am Alkoholabbau beteiligten Enzymen zurückzuführen sind.

### Gestorben

Am 18. Mai 1978 starb nach längerer Krankheit in seinem 65. Lebensjahr Professor Dr. *Emil Hardegger*, Ordinarius für organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Lebenslauf und Würdigung anlässlich des 60. Geburtstages des Verstorbenen erschien in CHIMIA 27 (1973) 611.

Am 20. Mai 1978 verschied infolge eines Herzversagens im Alter von 74 Jahren Professor Dr. *Gerold Schwarzenbach*, emeritierter Ordinarius für anorganische Chemie und ehemaliger Vorsteher des Laboratoriums für anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Ein Nachruf auf den Verstorbenen wird im Juli-Heft der CHIMIA erscheinen.

## Veranstaltungen

### Inland

*Berner Chemische Gesellschaft.* 28. Juni 1978: Dr. *O. Vitzthum* (HAG AG, Wissenschaftliche Abteilung, Bremen/BRD), Über flüchtige Inhaltstoffe des Röstkaffees (um 17.15 Uhr im Mittleren Hörsaal E 16 der Chemischen Institute der Universität Bern).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 22. Juni 1978: Dr. *A. Rango* (NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Md./USA), Water Resources Management by Means of Satellite Interpretation. – 29. Juni 1978: Dr. *A. Meier* (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Silberfarbbleichsysteme mit Selbstmaskeierung. – 13. Juli 1978: Eggert-Preis-Vortrag von Dr. *I. Konstantinov* (Central Laboratory of Fotoprocesses, Bulgarian Academy of Science, Sofia/Bulgaria), Photographic Development as Nucleation and Growth of a New Phase (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C2, Clausiusstrasse 26).

### Ausland

#### History of Chemical Engineering

An international symposium on the History of Chemical Engineering will be held at the American Chemical Society 177th National Meeting, Honolulu, Hawaii, April 1–6, 1979. Titles due as soon as possible; preliminary abstracts by September 1, 1978; final abstracts on official ACS forms by November 15, 1978.

Address all correspondence to the Symposium Chairman; Professor W. F. Furter, Royal Military College of Canada, Kingston, Ontario, Canada K7L 2W3.

## Buchbesprechungen

### Physikalische Chemie und Biophysik

Von *G. Adam, P. Lauger* und *G. Stark*. IX + 465 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Geheftet DM 38.–.

Das Buch ist für Biologiestudenten geschrieben, die in ihrem Studiengang keine separate Vorlesung über Physikalische Chemie hören. Über die Hälfte des Buches behandelt Stoff (Thermodynamik, Elektrochemie, Kinetik), der in ähnlicher Form auch in Kursen und Lehrbüchern der Physikalischen Chemie vorkommt. Allerdings sind die gewählten Beispiele und behandelten Systeme in der Regel von biologischer Bedeutung, was für den angehenden Biologen von Vorteil ist. Die Behandlung ist weniger ausführlich und streng als in einschlägigen Büchern für Chemiker, aber auf einem akzeptierbaren Niveau. Die im engeren Sinne biophysikalischen Kapitel spiegeln etwas die Arbeitsgebiete der Autoren wider und handeln von Grenzflächen, biologischen Membranen, Transportvorgängen und Strahlenbiophysik. Sprache, Aufbau und Nomenklatur sind modern und klar.

Das Buch ist nicht methodenorientiert wie etwa *K. E. Van Holde* "Physical Biochemistry" (Prentice Hall, Inc.) oder *D. Freifelder* "Physical Biochemistry" (Freeman). Relevante Methoden werden jedoch bei der Besprechung der Grundlagen skizziert. Es hat einen geschlossenen Charakter im Unterschied zu *W. Hoppe et al.*: «Biophysik» (Springer Verlag) und enthält Übungsaufgaben. Das Buch eignet sich daher als unterstützender Text für einen Kurs oder eine Vorlesungsreihe in biophysikalischer Chemie. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass wichtige Gebiete wie Spektroskopie, Diffraction, Struktur und Stabilität biologischer Makromoleküle nicht behandelt sind. *Jürgen Engel*

### Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals

By *K. Verschueren*. VI + 659 pages. Van Nostrand Reinhold Co., New York/San Francisco/London. Cloth £ 30.40.

Zum ersten Mal wurde ein Handbuch mit Umweltdaten von über tausend wichtigen organischen Verbindungen publiziert, was einen äusserst wertvollen Versuch darstellt. Es ist natürlich immer etwas willkürlich, welche Informationen für verschiedene Substanzen wiedergegeben werden sollen; es ist aber wichtig, dass heute ein solches Werk existiert, das in einer späteren Auflage entsprechend den gemachten Erfahrungen noch verbessert und ergänzt werden kann. Die Verfasserin sieht ihr Werk als Pendant für das in der Arbeitsmedizin bewährte Handbuch von *Sax* "Dangerous Properties of Industrial Chemicals".

Interessante Informationen findet man bereits in den ersten 55 Seiten mit der Einleitung und erklärenden Angaben und Übersichten. Die wiedergegebenen Daten umfassen physikalische und chemische Angaben, Luftbelastungsfaktoren (inklusive unter anderem einer sehr guten zwolfseitigen Übersicht über die Geruchsproblematik), Wasserbelastungsfaktoren und biologische Effekte auf Mikroorganismen, Pflanzen, Tiere und Menschen, wobei Langzeiteffekte in niedrigen Dosen besonders berücksichtigt werden. Im letzteren Kapitel wird unter anderem für ausgewählte Substanzen ein Risikoprofil aufgrund der Bioakkumulation, der Schädigung lebender Organismen, der Gefährdung des Menschen bei Inhalation und bei Hautkontakt und des Geruchs und Geschmacks erläutert und ein lateinisch-englisches Wortverzeichnis für Wassertiere wiedergegeben. Man findet in diesen einleitenden Kapiteln auch knappe Darstellungen der spurenanalytischen Möglichkeiten zur Bestimmung von Umweltbelastungen. Die dreizehnseitige Bibliographie am Schluss des Werkes umfasst 347 Literaturstellen. Die Autorin verwendete aber darüber hinaus weitere tausende von Publikationen.

Der eigentliche Datenteil umfasst 590 Seiten und ist alphabetisch nach der üblichen Nomenklatur für die Substanzen geordnet. Da es relativ wenig Hinweise auf Synonyme und kein Sachregister gibt, ist das Auffinden einiger Substanzen erschwert. Die PCBs finden sich zum Beispiel an drei Stellen unter Pentachloro-

biphenyl, Tetrachlorobiphenyl und Trichlorobiphenyl. Für diese drei Substanzgruppen werden nur Angaben über die Herkunft gemacht und man gibt noch keine Informationen über Immissionen, aufgefundene Rückstände in Pflanzen, Tieren und Menschen bzw. ihren Organen und über gesundheitliche Wirkungen, obwohl darüber sehr viel Literatur vorhanden ist. Andere Halogenierungsstufen sind nicht erwähnt, ebensowenig die als Flammenschutzmittel verwendeten Bromanalogen oder das bekannte Tetrachlordibenzodioxin TCDD. Gute Übersichten gibt es über Benzol, Toluol und Xylol, während über Benzo(a)pyren, Benzo-fluoranthen (keine Unterscheidung zwischen dem karzinogenen b- und dem inaktiven k-Isomeren) und Indenopyren wiederum keine toxikologischen und ökotoxikologischen Angaben gemacht werden, auch nicht über die festgestellte Verbreitung. Über Hexachlorbenzol und Hexachlorcyclohexan (Lindan) findet man einige biologische Daten, nicht aber über DDE, DDT und Dieldrin. In dieser Beziehung sind in späteren Auflagen sicher noch wesentliche Verbesserungen zu erwarten. Andere organische Umweltchemikalien sind sehr gut dargestellt, wobei es fraglich ist, ob sie teilweise wirklich in relevanten Mengen in der Umwelt vorkommen. *Ernest Merian*

### Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics

Vol. 26: Transition Metals in Biochemistry. Edited by *A. S. Brill*. VIII + 186 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 50.–.

Als Band 26 in der Reihe "Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics" ist diese Monographie von *A. S. Brill* erschienen. Das Buch ist in 6 Kapitel aufgeteilt. Die Kapitel 1, 2 und 6 befassen sich mit allgemeinen Fragen der Wechselwirkungen von Übergangsmetallionen mit Biopolymeren, d. h. mit der Funktion von Übergangsmetallionen in biologischen Redox-Reaktionen, mit allgemeinen Fragen der Metallkoordination in Proteinen und mit den Beziehungen zwischen Elektronenstruktur und funktionellen Eigenschaften von Übergangsmetallionen. Die restlichen 3 Kapitel sind speziellen Klassen von Metallionen gewidmet, nämlich dem Kupfer, dem Häm-Eisen und Nichtham-Eisen und Molybdän. Auf weniger als 200 Seiten wird ein sehr breites Gebiet behandelt, da auch auf experimentelle Methoden für Studien von Übergangsmetallionen eingegangen wird. Optische Absorptionsspektroskopie und EPR-Spektroskopie werden dabei ziemlich eingehend behandelt. Das Buch dürfte vor allem deshalb für einen breiten Kreis von Lesern, insbesondere aus der Anorganischen Chemie und der Biochemie, von Interesse sein, weil es auf knappe und übersichtliche Weise einen Einblick in ein interessantes interdisziplinäres Forschungsgebiet gibt. *K. Wüthrich*

### Lexikon der Kunststoffe

Von *H. Dominghaus*. Band 1 und 2. 576 Seiten. Wilhelm Heyne Verlag München. Preis DM 8.80 pro Band.

Es ist nicht leicht, in einem Lexikon der Kunststoffe das gesamte Spektrum der relevanten Stichwörter von der Chemie über die Verarbeitung bis zur Werkstoffprüfung und zur Anwendung zu erfassen. Aus dieser Sicht ist das 2teilige, handliche Taschenbuch erstaunlich umfangreich und kann deshalb einen breiten Benutzerkreis finden. Leider weisen die Texte nicht immer die von einem Nachschlagewerk zu fordernde Genauigkeit auf. So sind z. T. Handelsnamen nicht als solche gekennzeichnet (z. B. Thermopan), allgemeine Begriffe werden zu eng gefasst (z. B. ist ein Copolymerisat nicht immer ein Thermoplast), und die Querverweise sind mangelhaft. Positiv ist der Anhang zu werten, der in Tabellen physikalische und chemische Eigenschaften der gängigsten Kunststoffe und die wichtigsten Füll- und Zusatzstoffe anführt und der im weiteren eine kleine Systematik, eine Liste der Abkürzungen, eine Kurzübersicht über die Bestimmungsmethoden, einen Abriss der Kunststoffgeschichte und eine Aufstellung von i. a. anwendungstechnischer Literatur enthält. *C. Rentsch*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Nachschau zur Analytica 78

Vom 18. bis 22. April wurde auf dem Münchner Messegelände die «Internationale Fachausstellung für Biochemische und Instrumentelle Analyse» Analytica 78 durchgeführt. In Verbindung mit der Tagung Biochemische Analytik 78 und den Kursen der Praktika konnte den Besuchern eine ausserordentlich reichhaltige Palette wissenschaftlicher und technischer Informationen geboten werden. Die Analytica 78 wurde von insgesamt 19600 (1976: 13200) Fachbesuchern aus 54 (43) Staaten besucht, was einer Steigerung der Besucherzahl um 48% entspricht. Die Tagung Biochemische Analytik 78 wurde von 1400 Wissenschaftlern besucht. Wir werden in einer späteren Ausgabe der CHIMIA auf die dort gehaltenen Referate zurückkommen.

Die sich in letzter Zeit abzeichnende Tendenz zur Mechanisierung und Automatisierung analytischer Verfahren wurde auf der Analytica erneut bestätigt. Die Nutzung der Mikroprozessor-Technologie in der Gerätetechnik bietet dem Anwender heute wesentliche Vorteile. Durch die selbständige Überwachung analytischer Prozesse und der daraus gewonnenen Informationen lassen sich die Geräte selbsttätig optimieren. Im Zusammenhang mit Umweltschutz-Fragen, der Lebensmitteluntersuchung oder auch toxikologischen Analysenproblemen wird der Spurenanalytik von den Geräteherstellern grosse Aufmerksamkeit geschenkt.

Heute wie auch in Zukunft kann sich jedoch die Entwicklung neuer Analysengeräte nicht nur am wissenschaftlichen Fortschritt orientieren. Die künftigen Entwicklungsrichtungen der Analytik werden sicher auch davon beeinflusst, in welchem Umfang neuartige und damit mit Risiko verbundene industrielle Entwicklungen unter dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit möglich sein werden.

Auf den folgenden Seiten möchten wir unseren Lesern einige auf der Analytica gezeigte Neuheiten vorstellen. mü

### Du Pont stellt das System 850 für die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie vor

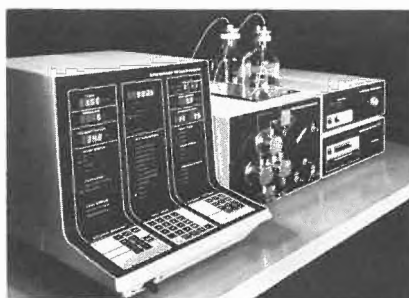
In der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) steht jetzt für die schnelle und reproduzierbare Analyse oder die Entwicklung neuer Trennmethode mit dem 850 HPLC-System von Du Pont ein Hochleistungssystem integrierter Bauweise zur Verfügung.

Dieser Chromatograph setzt neue Massstäbe in der Mikroprozessor-Steuerung, in der Pumpenpräzision, den Möglichkeiten der Gradientenelution, der Systemthermostatisierung sowie der Detektorempfindlichkeit.

Mittels der Digitalsteuereinheit können sämtliche Parameter der Trennung, z.B. Fluss, Lösungsmittelzusammensetzung, Analysenzeit und Ofentemperatur kontrolliert werden. Selbst bei komplizierten Lösungsmittelgradienten ist die Reproduzierbarkeit im Routinebetrieb besser als 0,3%. Die hohe Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit des Detektors erlaubt den einwandfreien Nachweis von Substanzen im Nanogramm- und Picogrammbereich.

#### Digitale Kontroll- und Steuereinheit

Der Einsatz eines Mikrocomputers in der Digitaleinheit des 850 eröffnet neue Möglichkeiten in der HPLC. Die Verknüpfung von Mikrocomputer und Chromatograph ermöglicht zum einen die kontinuierliche Überwachung aller Instrumentenparameter, zum anderen ihre Steuerung mit einem Maximum an Reproduzierbarkeit und Präzision. Der freie Zugriff zu allen



Hochleistungs-Flüssigkeitschromatograph, Typ 850. Von der Rechnerkonsole aus wird der gesamte Analysenablauf vorprogrammiert und sodann von dem Mikroprozessor überwacht. Foto: Du Pont

Betriebsfunktionen über die Konsole erlaubt es dem Benutzer, Parameter ohne Unterbrechung eines laufenden Experimentes mittels eines Sensortastensfeldes zu ändern.

Selbst komplexe Gradientenprogramme können leicht in den 850 über Sensortasten eingegeben werden. Die kontinuierliche optische Anzeige der wichtigen Betriebsbedingungen (Fluss, Druck, Gradientenparameter, Zeit, usw.) zeigt dem Benutzer den jeweiligen Arbeitszustand des Gerätes. Wenn gewünscht, können die eingegebenen Parameter gegen versehentliches Verstellen gesichert werden.

Die Kommunikation zwischen Regler und seinem Satellitsystem erfolgt über einen Standard Interface Bus, dem IEEE 488, einem Industriestandard. Im 850 ist es möglich, acht unterschiedliche Programme zu

speichern und wieder abzurufen. Um andere «intelligente» Aggregate anzusprechen, ist ein RS-232 Anschluss vorgesehen. Dies erlaubt dem Benutzer, Befehle für den 850 extern zu speichern und über anderweitige EDV-Hilfssysteme sowie Speichermodule zu programmieren.

Schlüsselfunktionen der 850 Steuereinheit sind die exakte Regelung des Lösungsmittelflusses sowohl bei isokratischen Arbeiten als auch unter Gradientenbedingungen sowie die kontinuierliche Anzeige der Betriebsparameter während des laufenden Chromatogramms.

#### Lösungsmittel-Fördersystem

Durch die Kombination der digitalen Kontrolleinheit mit einer doppelwirkenden Dreikopfkolbenpumpe mit dem geringen Verdrängungsvolumen von 50 mm<sup>3</sup> pro Kopf steuert das 850 HPLC Pumpensystem den Lösungsmittelfluss mit höchster Präzision. Dieses System liefert einen gleichmässigeren Fluss- und Druckbereich als er mit konventionellen Doppelkolbenpumpen erreicht werden kann. Dieses neue Pumpensystem fördert pulsfrei, kontinuierlich und frei von Gasblasen.

Der 850 ist für konstanten Fluss programmiert, kann aber auch bei konstantem Druck betrieben werden. Der Flussbereich reicht von 0,1–10,0 cm<sup>3</sup>/min. Die Pumpe arbeitet bei Drücken von 7 bar bis 483 bar. Eine Sicherheitschaltung (Eingabe des minimalen bzw. maximalen Drucks) gewährleistet gefahrlosen Betrieb.

Ausserdem erlaubt das geringe interne Volumen der Pumpe, verbunden mit einer besonderen Spülschaltung, einen schnellen

Lösungsmittelwechsel. Die übersichtliche Anordnung und leichte Zugänglichkeit der Pumpe erleichtern die Wartung.

#### Gradienteneluition

Ausser der Steuerung mittels des Mikrocomputers bietet das 850 Gradientensystem eine niederdruckseitige Lösungsmittelmischung, eine leistungsfähige, dynamische Mischkammer mit dem geringen Volumen von 1 cm<sup>3</sup>, schnellen Lösungsmittelwechsel und ein neu entwickeltes Entgasungssystem zur Verhinderung der Blasenbildung.

Eine Vielzahl von Lösungsmittelgradienten können in einem einzigen oder auch in mehreren Segmenten gefahren werden. Die Präzision der Pumpe gewährleistet höchste Genauigkeit über den gesamten in der analytischen HPLC üblichen Konzentrationsbereich.

Der 850 erzeugt exakte Lösungsmittelgradienten durch zeitmodulierte Dosierventile, die von Du Pont in die Gradiententechnik eingeführt wurden, durch den schnell durchströmten Mischer und das geringe Kammervolumen der Dreikolbenpumpe.

Bei der Gradienteneluition können fünf verschiedene Segmente vorprogrammiert werden. Für jedes Segment steht eine Zeitspanne von 0,1–1000 Minuten zur Verfügung. Die Gesamtzeit beträgt daher 5000 Minuten bzw. 83 Stunden.

#### Säulenofen

Die hohe Leistungsfähigkeit des 850 in der HPLC wird ausserdem durch eine extrem genaue Thermostatisierung des gesamten Ofenraums erreicht. Sowohl mobile Phase, Säule als auch Probenaufgabesystem werden exakt auf der gleichen Temperatur gehalten. Der Temperaturbereich beträgt 35–135 °C, die Regelung erfolgt über die Steuereinheit.

Der Ofenraum hat Platz für sechs Säulen, jede bis zu 30 cm lang. Verschiedene sowohl manuelle als auch automatische Injektionsysteme sind erhältlich. Weitere bemerkenswerte Details: ein Wärmeaustauscher zur Vorheizung der mobilen Phase und ein Spülventil für den schnellen Lösungsmittelwechsel.

Zur Sicherheit ist ein Sensor eingebaut, der auf Lösungsmitteldämpfe anspricht. Bei Undichtigkeiten schaltet er sofort die Pumpe ab und löst akustischen und optischen Alarm aus.

#### Detektor

Ein neuer, weiterentwickelter UV-VIS-Detektor vervollständigt das 850 Programm. Er zeigt die hohe Empfindlichkeit von 0,002 AU bei vollem Schreiberausschlag. Damit ist ein Arbeiten im Nanogramm- und Picogrammbereich möglich. Dieses Filterphotometer ist für sechs Wellenlängen zwischen 254 und 546 nm ausgelegt. Die Wahl der Wellenlänge erfolgt durch Interferenzfilter. Die Filter lassen sich schnell über einen Gleitschlitten wechseln. Eine neue Küvetten-Konstruktion reduziert die vom Brechungsindex hervorgerufenen

Effekte auf ein Minimum. Der Nullpunkt und mit ihm die Basislinie werden automatisch nachgeführt. Die Messwerte werden auf der leicht abzulesenden LED-Anzeige in Absorptionseinheiten angegeben. Die Detektoreinheit ist, wie der Ofen, durch einen Lösungsmittel-Sensor gesichert.

Leserdienst 14

#### Automation in der Wasseranalytik durch den SMA/PLUS

Auf Stand der Firma *Technicon* GmbH wurde der SMA®/Plus als ein Analysensystem für die Wasseranalytik ausgestellt, das durch die Möglichkeit eines stufenweisen Aufbaus und eines individuell wählbaren Testprogrammes aus 4 bis 12 Methoden den gegenwärtigen wie auch den zukünftigen Anforderungen an das analytische Labor gerecht wird.

Mit dem breiten Spektrum der chemischen Parameter und einer Probenfrequenz von 30 Proben/h kann durch das SMA/Plus-Gerät die Wasseranalytik rationalisiert werden. Die vorgesehene Möglichkeit, Reaktionseinheiten für weitere Bestimmungen zusätzlich über vier hinaus einzubauen und damit den SMA/Plus bis zu einem vollständigen SMA 12 – einschliesslich der gesamten Hydraulik und Elektronik – auszubauen, erlaubt es, Kapazität, Leistungsfähigkeit und den Nutzwert des Technicon-Systems dem jeweils steigenden Arbeitsanfall anzupassen. Der Raum für zusätzliche Bauelemente ist in der Konsole vorgesehen.

Anzahl und Art der Parameter sind je nach Laboranforderungen wählbar.

Wie alle AutoAnalyzer®-Systeme arbeitet auch das SMA/Plus-Gerät nach dem Prinzip der kontinuierlichen Durchflussanalyse. Vom Ansaugen der Probe bis zur Aufzeichnung der Analyseergebnisse werden alle Analysenschritte automatisch durchgeführt.

Dieses Technicon-System für die Wasseranalytik ist eine integrierte Einheit, die aus dem Probennehmer, der Proportionierpumpe III, der analytischen Einschubeinheit, dem Mehrkanalphotometer, dem Programmierer und dem Funktionsmonitor besteht.

Aus einer einzigen Wasserprobe oder aus einem Bodenextrakt können wahlweise Ammonium, Nitrat/Nitrit, Nitrit, Chlorid, Phosphat, Silikat, Sulfid, Sulfat, Kalzium, Magnesium, Eisen gelöst und gesamt, Mangan, Permanganat-Verbrauch und Aluminium in der Kombination von 4–12 Parameter gemessen werden.

Bei einer Probenfrequenz von 30 Stück/h mit zum Beispiel 6 Wasserparametern pro Probe werden vollautomatisch von der Probeneingabe bis zur Messwertausgabe 180 Einzelergebnisse pro Stunde bestimmt. Die Anwendungsgebiete des flexiblen Vielfachanalytators erstrecken sich auf die Analytik von Trinkwasser, Oberflächen-,

See-, Meer-, Ab- und Sickerwasser oder Bodenextrakte.

Die Darstellung der Laborbefunde in Form eines «Wasserchemischen Profils» erleichtert die Interpretation und erhöht die Aussagekraft der Information.

Die Analyseergebnisse werden über den Schreiber des SMA-Systems auf vorkalibriertem Registrierpapier direkt in Konzentrationseinheiten aufgezeichnet.

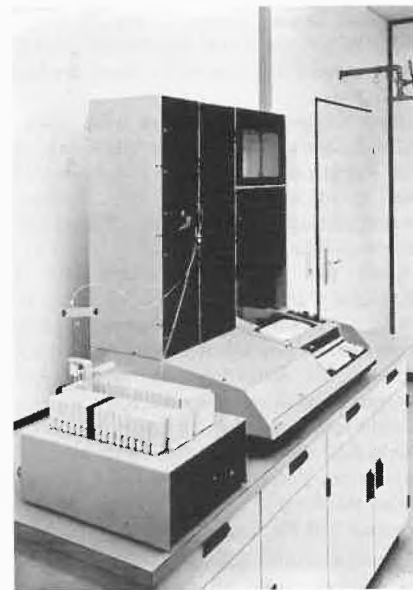
Durch einen Data Converter wird bei dem SMA/Plus die digitale Erfassung der Messergebnisse automatisiert, die mit Probenidentifikationsnummern und dem Datum auf einem Bon mit zusätzlich zwei Kopien ausgedruckt werden. Über ein Computer-Interface ist ausserdem der Anschluss eines Teletype-Gerätes oder einer grösseren Rechenanlage off- und on-line möglich.

Leserdienst 15

#### Vollautomatischer Hochleistungs-Flüssigchromatograph Modell SP 8000 von Spectra-Physics

##### Neuartiges chromatographisches System

Der SP 8000 beinhaltet ein neuentwickeltes sog. ternäres Phasenmischsystem, das selbstständig drei Lösungsmittel sowohl isokratisch als auch mit den unterschiedlichsten Gradientenprofilen mischt. Das neuentwickelte Pumpensystem garantiert konstanten und impulsfreien Durchfluss. Neu ist ausserdem das abgeschlossene Helium-Entgasungssystem, welches ohne bewegliche Teile und Lösungsmittelerhitzung eine kontinuierliche Entgasung erlaubt.



##### Komplette Kontrolle durch Mikroprozessor

Der Mikroprozessor des SP 8000 überwacht und kontrolliert alle wichtigen Funktionen des Chromatographen. Ein umfangreiches Betriebsprogramm ermöglicht es dem Benutzer, eine Serie von unterschiedlichen Messbedingungen vorzugeben, mit denen die gewünschten Analysen durchgeführt

werden. Weiter können Programmabläufe durch die Kombination sog. «Run Modules» variiert werden, und folglich können Serien chromatographischer Aufgaben, die nicht überwacht werden müssen, ausgeführt werden. Der SP 8000 ist damit der Flüssigchromatograph, der z.B. unbeaufsichtigt die zur Erstellung von Analysenmethoden notwendigen Messungen ausführt.

#### *Wechselseitiger Dialog*

Der Benutzer des SP 8000 kann über einen eingebauten 2-Kanal-Printer/Plotter mit dessen Tastatur Parameter variieren. Zur einfachen Bedienung des SP 8000 drückt der Printer/Plotter Schritt für Schritt, für jedes Programm, die verschiedenen Betriebsparameter (Druck, Durchfluss, Gradientenprofil etc.). Nach Eingabe eines Wertes wird dieser ausgedruckt und das Gerät fragt automatisch nach der Grösse des nächsten Parameters. Zusätzlich werden die veränderlichen Grössen, wie Durchflussrate, Lösungsmittelzusammensetzung, Ofentemperatur, Säulendruck und andere Funktionen des Gerätes auf einem Display angezeigt.

#### *Leistungsfähiges Datensystem*

Der SP 8000 besitzt ein leistungsfähiges 2-Kanal-Datensystem. Es enthält eine umfassende Datenreduzierung und verschiedene in der Chromatographie übliche Rechenmethoden. Chromatogramm, Analysenbericht und Messbedingungen sind in einem einzigen Bericht vereint. Deshalb ist bei einer späteren Überprüfung der Ergebnisse eine Kontrolle aller Parameter gegeben. Der Umfang der Dokumentation wird durch den Benutzer bestimmt. Der zweite unabhängige Datenkanal kann entweder für einen zweiten LC-Detektor oder für einen externen Analysator wie z.B. einen Gaschromatographen benutzt werden.

#### *Flexible Konstruktion in kompakter Form*

Der SP 8000 ist ein kompaktes Tischgerät mit eingebautem 2-Kanal-Printer/Plotter (Masse: Breite 83 cm, Höhe 95 cm, Tiefe 61 cm). Um eine für jedes Anwendungsgebiet optimale Gerätekombination zu bieten, werden verschiedene Versionen angeboten, die auch nachträglich erweitert werden können.

Die Grundausstattung des SP 8000 besteht aus mikroprozessor-gesteuerter Pumpe, Eingabetastatur, Kontrolleinrichtung, thermostatizierbarem Säulenraum, Lösungsmittelbehälter und Detektor für mehrere Wellenlängen.

Es stehen wahlweise verschiedene Proben-Aufgabesysteme einschl. einer automatischen Einspritzung, Photometer, ein Helium-Entgasungssystem, ein 2-Kanal-Printer/Plotter und ein ternäres Gradientensystem zur Erweiterung bereit.

#### *Komplette Detektorpalette*

Arbeiten Sie mit Festwellen- oder mit variablen Detektoren für den UV- oder für den visuellen Bereich, mit Fluoreszenz-

oder mit Brechungsindex-Detektoren; Spectra-Physics liefert diese gesamte Palette.

Mit dem «neuen» SP 8310 gibt es einen der empfindlichsten und zugleich preiswertesten UV-VIS-Detektoren. Durch das neue optische Design gehören Störungen der Basislinie durch Änderungen von Flussgeschwindigkeit oder Brechungsindex der Vergangenheit an. Filterwechsel können in Sekunden durchgeführt werden, ohne dass aufwendige Justagen erforderlich sind (lieferbare Wellenlängen: 254, 280, 312, 365, 436 und 546 nm).

Als variabler UV-VIS-Detektor steht das Modell 770 mit einem Wellenlängenbereich von 190 bis 700 nm zur Verfügung.

Der Fluoreszenzdetektor Modell 970 gibt Ihnen Nachweisgrenzen, neue Dimensionen, selbst Femtogramm-Mengen sind für ihn noch messbar.

Als Universaldetektor findet der RI- oder Brechungsindexdetektor weite Verwendung. Von dem K 5178 Differentialrefraktometer werden auch Sie begeistert sein.

#### *Mikroprozessor-gesteuerter Probengeber (Autosampler)*

Durch den Einzug der Mikroprozessorelektronik werden immer mehr mechanische Arbeiten von intelligenten Automaten übernommen. Der SP 8010 Autosampler ist ein typisches Beispiel dafür. So werden automatisch bis zu 210 Proben genommen, Spülflaschen erkannt, Eichungen durchgeführt oder ab einer bestimmten Probe die kompletten Messbedingungen verändert und die Messungen nach Einstellung des Gleichgewichts fortgesetzt. Nach der letzten Probe kann, falls gewünscht, das komplette Gerät gestoppt werden (was bei den hohen Kosten für HPLC-Lösungsmittel das Budget schonnt).

Leserdienst 20

#### **Leistungssteigerung bei GC/MS-System von Hewlett-Packard**

Das erste, als rechnergesteuertes Tischgerät konzipierte GC/MS-System von HP ist nun in einer noch leistungsfähigeren Ausführung als Modell HP 5992B erhältlich. Dazu trägt in erster Linie eine weiterentwickelte Software bei. Durch den Einsatz automatischer Ventile ist ausserdem die Bedienung noch einfacher und sicherer geworden.



Die neue Software erlaubt die automatische Korrektur des Untergrundes. Ein weiterer Vorteil besteht in der on-line-Bibliothekssuche. D.h., während das Chromato-

gramm kontinuierlich aufgezeichnet wird, werden beim Erscheinen eines Peaks automatisch Spektren aufgenommen und mit den Spektren einer Bibliothek verglichen. Ist es möglich, die Komponente über den Bibliotheksvergleich zu identifizieren, wird im Peakmaximum der Name der identifizierten Komponente ausgedruckt. Damit lässt sich das HP-5992B-Gaschromatographie-Massenspektrometer-System auch als idealer ultraspezifischer GC-Detektor einsetzen.

Weitere Information: Leserdienst 21

#### **Ismatec Peristaltic-Pumpe IP 4**

Eine kompakte, sehr genau arbeitende Pumpe für kontinuierliche Flüssigkeitsdosierung in der Chromatographie, Herstellung von Gradienten, zum Pumpen von sterilen Flüssigkeiten, als ideale Laborpumpe überall dort einzusetzen, wo exakte Flüssigkeits-Dosierung verlangt wird.

#### *Technische Spezifikationen*

4 Snap-in-Schlauchkassetten, sekundenschnell und einzeln austauschbar während des Betriebes der Pumpe. Jede Schlauchkassette kann ausserdem individuell auf den Schlauch eingestellt werden durch eine einfache, präzise arbeitende Exzentermechanik.

Auf der IP-4-Pumpe können gleichzeitig 4 unterschiedliche oder genau gleiche Flüssigkeitsdosierungen vorgenommen werden durch die entsprechende Wahl der Pumpschläuche. (Siehe Flow-Diagramm)

Sehr pulsationsarme, kontinuierliche Flüssigkeitsdosierung zwischen 0,2–600 ml/h pro Pumpkanal, je nach Pumpschlauch-Durchmesser.

Stufenlose Drehzahlregulierung von 1 : 100 über einen Tachogenerator (feed-back-system), leistungs- und temperaturstabilisiert. 8 grosse, schlauchschnonende Pumprollen, aktiv angetrieben durch das neue, reibungskompensierte Planetengetriebe.

Drucktaste zum Wechseln der Förderrichtung

Drucktaste für Maximum-flow

Drucktaste für Minimum-flow

Standard-Schläuche:

Silikon 0,5 / 1,0 / 2,0 / 3,0 mm Innen-Durchmesser

Motorantrieb:

1 : 100 regelbar, feed-back-system, 220 V AC/110 V AC, Netzspannungsschwankung  $\pm 10\%$  werden auf 1% ausreguliert.

Abmessungen:

15 × 16 × 20 cm

Gewicht:

5 kg

Leserdienst 22

#### **Ein neuer Zentrifugalanalysator: Cobas Bio**

Die Firma Hoffmann-La Roche stellte anlässlich der Analytica 78 erstmals den Zentrifugalanalysator eigener Konzeption und Produktion – COBAS BIO – vor.

Die von Roche Diagnostica auf dem Gebiet der Zentrifugalanalyser erworbenen technischen und methodischen Erfahrungen wurden bei der Entwicklung des neuen Laborautomaten voll angewandt.

Das neue Mikroanalyssystem auf Zentrifugalbasis vereint eine fortschrittliche Grundkonzeption mit modernster Gerätetechnik.

Bei den bekannten Zentrifugalanalysern befinden sich die Küvetten im Analysenrotor; die Proben- und die Reagenslösungen werden gleichzeitig auf einer sogenannten Transferscheibe durch Zentrifugalkraft in die Küvetten verlagert. Es ist jedoch nicht möglich, nach einer Inkubationszeit ein weiteres Reagens (z.B. Startreagens) hinzuzufügen. Bei dem neuen Cobas Bio dagegen bilden Transferscheiben und Küvetten eine einzige Wegwerfeinheit. Durch die zweckmässige Konzeption zu dem Reaktionsgemisch aus Probe und Reagens noch weitere Reagenzien nachgeschickt werden können. Das Cobas Bio weist deshalb eine aussergewöhnliche Flexibilität und Verbesserung der gesamten Methodik auf.

Das optische System des neuen Gerätes bietet mehrere grundlegende Neuerungen:

- Als Lichtquelle wird eine langlebige Xenon-Blitzlichtlampe verwendet. Dank der hohen Intensitäten des pulsierenden Lichtes werden lineare Messbereiche bis 3 Extinktionseinheiten erzielt. Ein weiterer Vorteil ist die besondere Eignung für immuno-turbidimetrische Bestimmungen.
- Ein moderner holographischer Gittermonochromator bietet sämtliche Wellenlängenbereiche von 290-700 nm mit optimalen Bandbreiten.
- Die Extinktionsmessung erfolgt in horizontal und longitudinal zum Lichtstrahl gelegenen Küvetten. Die daraus resultierende variable Schichtdicke sowie der breite Volumenspielraum bieten ungeahnte methodische Vorteile.

Die technischen Verbesserungen erstrecken sich aber auch auf die übrigen Gerätefunktionen. Hohe Pipettiergenauigkeit, keine Kontamination oder Verschleppungseffekt, schnelle, präzise Temperaturregelung, effiziente Mischung, Berechnung über 1-3 Standards oder lineare Regression tragen zur Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Bestimmungen zu.

Das kompakte Tischgerät ist für das Routinelabor mit einem entsprechenden Bedienungskomfort ausgestattet. Die Wahl der Bestimmungen erfolgt über eine Drucktaste; sämtliche Testparameter können vom Anwender für unbegrenzte Zeit programmiert oder gelöscht werden (30 Tests). Der Methodenwechsel erfolgt in weniger als 1 Minute.

Der im Gerät integrierte Mikrocomputer erfüllt neben der Gerätesteuerung und Verarbeitung der Messdaten auch ein komplexes Kontrollprogramm mit entsprechenden Anzeigen des Funktionsstatus und eventueller Fehler.

Der wirtschaftliche Betrieb ist gesichert durch kleinsten Reagenzienverbrauch (mittleres Reagenzienvolumen  $< 200 \mu\text{l}$ ), kurze Reaktionszeiten, durch den rationellen Einsatz von Einwegküvetten (29-Küvettenrotor für grosse Serien - Einzelküvetten für kleine Serien und Einzelbestimmungen) und Wegfallen eines Wasch- und Trockenzyklus.

Das den europäischen Massstäben und Anforderungen entsprechende Gerät bietet sich durch Leistung und Preis einem breiten Anwenderkreis an. **Leserdienst 23**

### Abbott VP

Der Abbott VP ist ein schneller, leicht zu bedienender Analysenautomat für die klinische Chemie, der die fortschrittliche Mikroprozessortechnologie verwendet.



Die Parameter für die einzelnen Bestimmungen werden automatisch programmiert. Der Benutzer kann jedoch ohne Schwierigkeiten Programmänderungen vornehmen oder zusätzlich selbst Methoden programmieren.

Die Kapazität beträgt maximal 465 Substrat- oder 310 Enzymbestimmungen pro Stunde. Die Analysezeit ist sehr kurz. Sie liegt bei durchschnittlich 5,5 Minuten für 30 Proben eines Tests.

Die manuelle Bedienung ist minimal. Spülen und Füllen mit Reagenzien verlaufen automatisch, und ein Methodenwechsel geht sehr schnell.

Bei einem Reagenz volumen von  $250 \mu\text{l}$  pro Test beträgt das Probenvolumen im Durchschnitt weniger als  $10 \mu\text{l}$  pro Test.

Durch die Verwendung der von Abbott patentierten Photometrie misst der VP 330 data points für jede Absorptionsmessung, um genauere und präzisere Werte zu erhalten.

VP bedeutet «Verification Programmed». Um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten und um die Bedienung von Hand auf ein Minimum zu beschränken, verwendet der VP Mikroprozessoren für die Kontrolle von 10 Funktionen schon vor Beginn des Tests. Weiterhin werden noch 20 Funktionen während des Tests ständig überwacht. Eventuell auftretende Probleme und deren Ursachen werden dem Benutzer optisch auf dem Display und durch ausgedruckte Fehleranzeige, und akustisch durch Alarm gemeldet. **Leserdienst 24**

### Nova 1 Na/K-Analyser

Auf dem amerikanischen Gemeinschaftsstand präsentierte die *Nova Biomedical*, Newton, Mass./USA, einen neuentwickelten mikroprozessorgesteuerten Na/K-Analyser. Das mit ionensensitiven Elektroden bestückte Gerät bietet eine gute Alternative zu herkömmlichen Bestimmungsmethoden mittels Flammenfotometrie.

Die anfallenden Blut-, Plasma-, Serum- oder Urinproben (Probenmenge:  $200 \mu\text{l}$ ) können aus Kapillaren oder Spritzen direkt der Analyse zugeführt werden. Innerhalb von 50 Sekunden erfolgt die Angabe des Resultates in mM Na/l resp. mM K/l.

Dank Steuerung, Überwachung und Fehlermeldung mittels eines Mikroprozessors gestaltet sich die Handhabung des Nova 1 Na/K-Analyzers äusserst einfach. Ein automatischer Probenwechsler und ein Drucker sind in Kürze lieferbar. Gemäss den Angaben des Herstellers sollen damit 80 Analysen pro Stunde durchgeführt werden können.

Weitere Informationen: **Leserdienst 25**

### Neuheiten von Haake auf der Analytica, München

#### 1. Rotovisco RV 100

Ein Kompakt-Instrument, das x-y-Schreiber und Spezialprogrammgeber in einer Einheit verbindet und wesentlich vereinfacht zu bedienen ist. In Verbindung mit austauschbaren Messsystemen (z.B. CV 100) wird ein extrem weiter Viskositätsbereich überstrichen. Fliesskurven werden automatisch registriert.

#### 2. Couette-Messsystem CV 100

Bei diesem konzentrischen Zylindersystem rotiert der Aussenzylinder, während das Drehmoment berührungslos über eine Kompensationsmethode weglos am Innenzylinder gemessen wird.

Das Rotovisco RV 100 mit dem CV 100 ist ein Absolut-Rotationsviskosimeter, das besonders geeignet ist für die Untersuchung von niedrig- bis mittelviskosen newtonschen und nicht-newtonschen Flüssigkeiten bei kleinsten Scherbeanspruchungen (Wasser mit  $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ergibt noch 100% Messwert-

anzeige). Typische Prüfsubstanzen: Blut, Plasma oder Polymerlösungen.

Kennwerte:

kleinste Schubspannungen (0,05–50 Pa)  
kleinste Geschwindigkeitsgefälle (0–5 oder 0–500 s<sup>-1</sup>)

kleinste Probenmengen (ca. 1 ml)

exakte Zwangszentrierung des Innenzylinders (Präzisionsluftlager)

Temperaturbereich 0–100°C



### 3. VT 181-S und VT 24-S

Preisgünstige, registrierende Rotationsviskosimeter.

### 4. Rotovisco RV 12

Rotationsviskosimeter mit digitaler Messwertanzeige und 100% Überlastsicherung. Wie auch bei allen anderen Rotovisco-Typen ist ein Rechneranschluss über ein Interface möglich.

Leserdienst 35

## Hochauflösende Heraeus Thermo- waage TGA 500 – ein neuer Baustein des Thermoanalyse-Systems TA 500

Erfährt ein Stoff physikalische, chemische oder mechanische Änderungen innerhalb eines Aufheiz- bzw. Abkühlprozesses oder bei isothermer Temperaturführung, kann er aufgrund dieser Eigenschaften mittels thermoanalytischer Methoden untersucht werden.

Die Umwandlungswärme bzw. die Änderung der spezifischen Wärme einer Substanz wird durch die Differenz-Thermoanalyse, die Änderung der mechanischen Eigenschaften wie Länge, plastische und elastische Festigkeit durch die thermomechanische Analyse und die Gewichtsänderung durch die thermogravimetrische Analyse bestimmt.

Das Heraeus-Thermoanalyse-System TA 500 wurde jetzt durch eine neue hochauflösende Thermowaage ergänzt. Die Thermowaage ermöglicht die direkte Aufzeich-

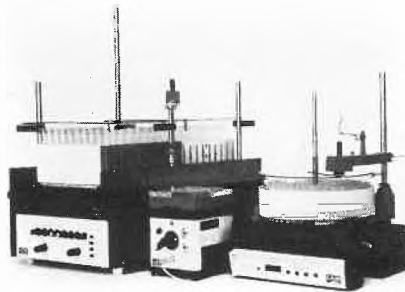
nung der Gewichtsänderung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit im Bereich von Raumtemperatur bis 1000°C. Die hohe Auflösung von 10 µg/cm Schreiberausschlag bei einem Messbereich von 1 g, die direkte Anzeige des Probengewichtes und die direkte Aufzeichnung der Proben temperatur sind nur einige konstruktive Merkmale der TGA 500. IR- oder Massenspektroskop und Gaschromatographen können angeschlossen werden. Einige der wichtigsten Anwendungsgebiete in Industrie und Forschung sind u. a.:

Untersuchungen an Kunststoffen, Bestimmung von Lösungsmitteln und Wasser in Pharmazeutika, Ermittlung von Trockungsbedingungen und der Stabilität pharmazeutischer Produkte, Untersuchungen an Ölen und Schmierstoffen, an Lebensmitteln, an explosiven Materialien, Untersuchungen von Röst- und Kalzinierungsprozessen.

Leserdienst 36

## Zwei neue Fraktionensammler

LKB Instrument bietet jetzt zwei neue Fraktionensammler unter den Bezeichnungen LKB 2070 UltroRac II und LKB 2112 RediRac an.



Fraktionensammler LKB 2070 UltroRac II und LKB 2112 RediRac mit Pumpe VarioPerpex II

Mit den Fraktionensammlern können automatisch Fraktionen nach Zeit und Tropfenzahl gesammelt werden. Ausserdem können in Verbindung mit der Pumpe LKB 2120 VarioPerpex II konstante Volumina aufgefangen werden, unabhängig von der Fördergeschwindigkeit der Pumpe oder Veränderung der Viskosität und Oberflächenspannung des Säuleneluates.

Der LKB 2070 UltroRac II besitzt eine LED-Digitalanzeige für die programmierten und tatsächlichen Fraktionierbedingungen. Selbst bei Stromausfall bis zu 12 h werden die aktuellen Fraktionierdaten gespeichert.

Nach Beendigung einer Chromatographie wird die LKB 2120 VarioPerpex II Pumpe (auch andere Pumpen) stromlos. Ein Trockenlaufen von Chromatographie-Säulen kann nicht eintreten.

Weitere Informationen erhalten Sie durch

Leserdienst 37

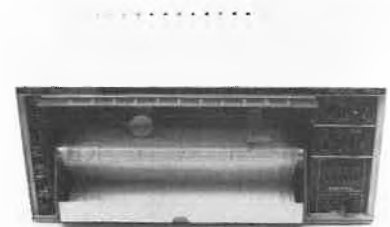
## Neuer 12-Punkt-Schreiber von W + W

Die bekannte Schweizer Firma W + W, Münchenstein, hat ihr Sortiment um einen weiteren Schreiber ergänzt.

Der W + W-Schreiber der Serie 300 ist jetzt als 12-Punkt-Drucker in folgenden Kombinationen erhältlich:

12-Punkt-Drucksystem plus  
1–3-Kanal-Linie

Alle Kanäle können separat ein- und ausgeschaltet werden. Die eingeschalteten Kanäle werden durch eine Kontrolllampe angezeigt.



Als Messeingangsmodule können alle Modelle aus dem W + W-Programm verwendet werden. (Spannung, Temperatur, Strom, Druck). Der auf dem Eingangsmodule gewählte Messbereich ist für alle 12 Kanäle des Drucksystems gemeinsam. Der Nullpunkt kann für jeden Kanal unabhängig eingestellt werden. Sequenz: 1 bis 100 sec. variabel. Für die Sequenz werden nur die eingeschalteten Kanäle berücksichtigt. Der Zeitintervall kann ebenfalls extern mit TTL-Impulsen angesteuert werden. Das Drucksystem ist mit zwei Symbolen und Kanalnumerierung ausgerüstet.

Der 12-Punkt-Schreiber kann zusätzlich mit Linien-Kanälen für kontinuierliche Abmessungen ausgerüstet werden. Diese Kanäle arbeiten unabhängig vom übrigen System.

*Einige Daten:*

Papierbreite: 250/290 mm

Reproduzierbarkeit: ± 0,1 %

Totband: ± 0,1 %

Linearität: 0,1 % (0–100%)

Abmessungen: 432 × 179 × 314 mm 19"

Papiervorschub: 0–60 cm/min. + cm/h

Leserdienst 38

## Ikatron-Differenztemperatur- Messgerät DTM 1

Dieses Temperaturmessgerät ermöglicht das Messen von Absolut- und Differenztemperaturen zwischen – 100 und + 199,9°C. Es werden PT 100 Messfühler verwendet. Mit einem Messbereichsumschalter kann der Messbereich auf – 10 bis + 19,99°C umgeschaltet werden, die Auflösung wird dadurch um den Faktor 10 vergrößert. Wird oberhalb von 19,99°C die hohe Auflösung

gewünscht, so kann in der Betriebsart «Differenzmessung» der Nullpunkt unterdrückt und mit dem Potentiometer stufenlos auf z. B. 150°C gelegt werden.

**Technische Daten:**

Netzanschluss: 220 V, 50/60 Hz  
Messbereich I: 100 bis +199,9°C

Messbereich II: 10 bis 19,99°C  
Messfehler: < 1% bzw. 1 Digit  
Messfühler: PT 100

Nullpunktunterdrückung: im gesamten Bereich

Betriebsarten: Absolutmessung, Differenzmessung

Mittelwertbildung: stufenlose Verstellung der Trägheit

**Zubehör:**

Messfühler PT 100 im Edelstahl-Schutzrohr mit 2,5 m Verbindungskabel DTM 10  
Messfühler PT 100 im Glasschutzrohr 8 ∅ mit 2,5 m Verbindungskabel DTM 11

**Leserdienst 40**

**Berichte, Informationen**

**Neues Handelsunternehmen für Analytik und Medizintechnik**

Das neugegründete Handelsunternehmen Paul Bucher in Basel betreut einerseits die Gebiete *analytische Chemie*, insbesondere Flüssigkeitschromatographie, Thermoanalyse, Massenspektrometrie und Prozessgeräte und andererseits Gebiete aus der *Medizintechnik* (Planung und Ausrüstung klinischer Labors, Laser Ophthalmochirurgie, sowie Geräte für die Wundbehandlung über

pulsierende elektromagnetische Bestrahlung).

Für alle erwähnten Gebiete offeriert die Firma Paul Bucher Beratung für die Planung resp. Anschaffung sowie Service und Anwender-Unterstützung.

Paul Bucher vertritt u.a. die Firmen *Du Pont*, USA (wissenschaftliche- und Prozess-Instrumente), *Vitatron* Holland (klinisch-chemische Analysegeräte und Schreiber), *Iromed*, BRD (Laborplanung), *Lasertek*

Finland (Laser Koagulator), *Techno 2000*, Frankreich (Laser Patienten-Positionierung), *Bioanalytical Systems*, USA (elektrochemische LC-Detektor), und *Diapulse*, USA (Wundbehandlung über pulsierende elektromagnetische Bestrahlung).  
Detaillierte Auskunft über die erwähnten Programme erteilt:

Paul Bucher, Analytik und Medizintechnik, Laupenring 150, 4054 Basel, Tel. 061/39 82 82

**Siegfried und sein Sortiment**

über 6000 geprüfte Chemikalien, Rohstoffe und Präparate für Industrie, Gewerbe und Labor

Bitte fragen Sie uns an



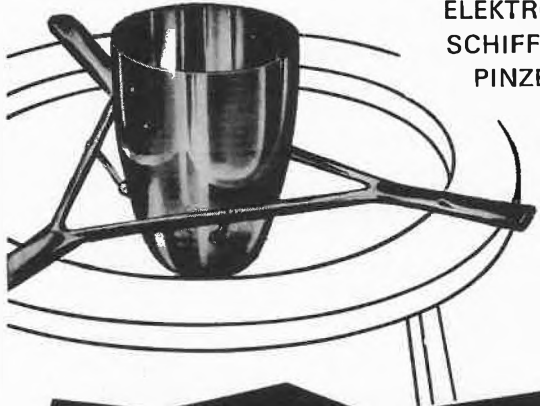
Benzol Bimssteinpulver Borax Borsäure Brennsprit Calciumcarbonat Calciumoxyd gereinigt Chloroform rein Hexan Lösungsmittel Demineralisier...  
Diäthyläther Dextrin Dichlormethan rein Eisen-III-chlorid Essigsäure Gaa...  
Monochlorbenzol Galenische Präparate Gelatine Gerbsäure (Tannin) Glyco...  
Graphit arabischer Gummi Harnstoff rein Holzessig roh Isopropanol Javell...  
Javellwasser techn. Laugen Kalisaltpeter Kaliumcyanid Kaliumpermanganat...  
Kolophonium Komplexon Kupfer-II-sulfat Lactose Leinöl gekocht Lötlösung...  
... Säuren Natrium...  
... umhydroxyd Nat...  
... Paraffin fest...  
... Salzsäure Schw...  
... Kohlenstoff Trichlor...  
... Wasserstoffsuperoxyd Wa...  
... Staub Zyankalium Z...  
... Aetzkali Aetzna...  
... Ammoniumsulfat Ben...  
... Brennsprit Calciumcarb...  
... Citronensäure Deminer...  
... Eisen-III-chlorid E...  
... line Gerbsäure...  
... Holzessig...

**Siegfried AG**  
CH-4800 Zofingen  
Telefon 062 501111  
Telex Sieg CH 68434

**PLATINGERÄTE**



- TIEGEL
- SCHALEN
- TIEGELZANGEN
- DREIECKE
- ELEKTRODEN
- SCHIFFCHEN
- PINZETTEN



**USINE GENEVOISE DE DÉGROSSISSAGE D'OR GENÈVE**

Ver. G. 2

# Forschung, Wissenschaft

## Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie\*

Gion Calzaferri\*\*

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

### Abstract

The conversion of light into chemical energy as well as the conversion of chemical energy into light leads to exciting speculations and experiments. Reversible photoredox reactions appear to be the most promising chemical system for converting solar energy into chemical or electrochemical energy. Finding selective electrode material in photogalvanic cells is one of the problems to be solved. By now we have found such selective electrode material for  $(\text{Fe}^{3+})_{\text{aq}}/(\text{Fe}^{2+})_{\text{aq}}$  in the thionine/iron system as well as in the iodine/iron system. – Our main attention should now be focused on reversible two or more photon processes at low light intensities, because cleavage of water in the visible region cannot be done with one photon.

In diesem Aufsatz wird mit Hilfe von allgemeinen Überlegungen gezeigt, dass der Versuch zur Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie, aber auch von chemischer Energie in Lichtenergie, Anlass bietet zu einer Reihe von sehr interessanten Spekulationen und Experimenten. Die Diskussion einiger – notwendigerweise spezieller – Photoreaktionen wird dazu verwendet, die Denkweise und einige Fragen, die sich im Laufe meiner Arbeit herausgebildet haben, zu skizzieren. Damit sollte es gelingen, den Anschluss an Probleme zu finden, die zur Zeit in unserer Gruppe bearbeitet werden.

### 1. Einleitung

Seit Prometheus dem Menschen vom Olymp das Feuer gebracht hat, macht dieser von der Möglichkeit der Umwandlung chemischer Energie in elektromagnetische Strahlungsenergie Gebrauch. Glühwürmchen und andere biolumineszierende Organismen haben einen diskreteren Weg für diese Umwandlung gefunden [1]. Statt dass sie – wie das Feuer – das Plancksche Strahlungsgesetz, Stossanregung sowie Thermolyse und anschliessende Rekombinationsprozesse verwenden, haben sie entdeckt, dass es auch bei Raumtemperatur gelingt, mit Hilfe chemischer Bindungsenergie ein Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand zu befördern. Dieses angeregte Molekül kann dann unter Aussendung eines Lichtquants in den Grundzustand zurückkehren. In diesem Jahrhundert wurden in zahl-

reichen Laboratorien chemilumineszierende Systeme gefunden, die sonst in der Natur nicht vorkommen [2]. Es handelt sich sowohl um Reaktionen in Gasphase – die zur Aussendung von Lichtquanten im sichtbaren Bereich bis in den ferneren Infrarotbereich führen –, als auch um Reaktionen in kondensierter Phase – die Lumineszenz im sichtbaren bis in den nahen Infrarot-Bereich zur Folge haben. Der Ausdruck *Chemilumineszenz* weist darauf hin, dass die Erzeugung des angeregten Zustandes durch eine chemische Reaktion erfolgt. In einem Folgeschritt wird die Überschussenergie durch spontanen Übergang aus dem angeregten Zustand in einen tieferliegenden Zustand in Form elektromagnetischer Strahlung abgegeben. Wird Licht im sichtbaren Bereich ausgestrahlt, so erfolgt Emission durch spontane Rückkehr eines elektronisch angeregten Zustandes in den elektronischen Grundzustand. Bei Strahlung im nahen bis mittleren Infrarotbereich handelt es sich um Übergänge aus angeregten Schwingungszuständen in tieferliegende Schwingungszustände. Im mittleren bis fernen Infrarotgebiet erfolgt die Emission durch Übergänge aus angeregten Rotationszuständen.

Tabelle 1:

Chemilumineszenz	
Erster Schritt	→ In einer chemischen Reaktion wird der angeregte Zustand erzeugt
Folgeschritt	→ Umwandlung der Überschussenergie in elektromagnetische Strahlung, durch spontanen Übergang aus dem angeregten Zustand in einen tiefer liegenden Zustand, und zwar aus:
elektronisch angeregtem Zustand in den elektronischen Grundzustand	} Lichtemission im sichtbaren bis nahen Infrarot-Bereich ( $> 10^{14}$ Hz)
angeregtem Schwingungszustand in den tiefer liegenden Schwingungszustand	
angeregtem Rotationszustand in einen tiefer liegenden Rotationszustand	} Lichtemission im mittleren bis fernen Infrarot-Bereich ( $< 10^{13}$ Hz)

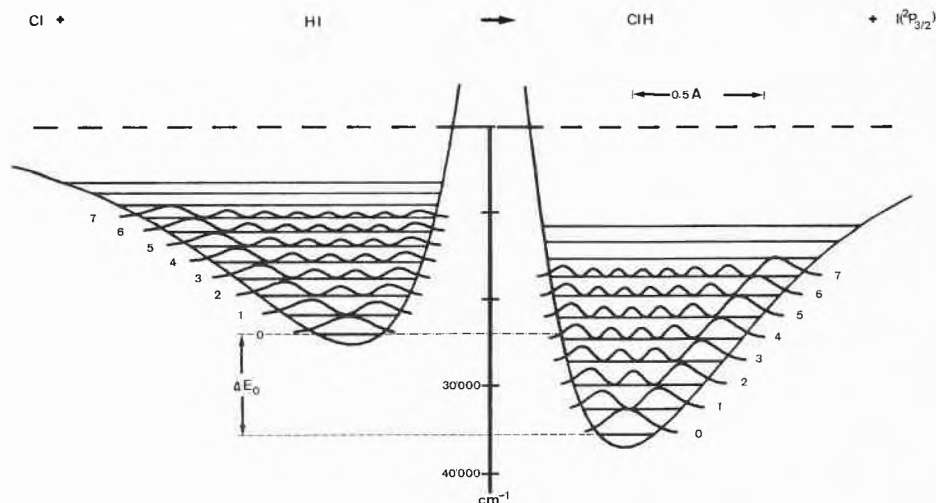
Bei der folgenden einfachen Reaktion



\* Zusammengefasst aus dem Habilitationsvortrag vom 12. 1. 78 vor der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern.

\*\* PD Dr. G. Calzaferri, Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

Abb. 1: Gegenüberstellung der Potentialtöpfe von Iodwasserstoff und Chlorwasserstoff. Die Berechnung der Potentialfunktionen, der Schwingungszustände und dem Quadrat der Schwingungswellenfunktionen erfolgte nach der von Morse vorgeschlagenen Näherung [3], mit den Werten  $D_0 = 3.056$  eV,  $\omega_e = 2309.5$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $R_0 = 1.604$  Å für  $\text{HI}^{137}$  und  $D_0 = 4.430$  eV,  $\omega_e = 2989.74$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $R_0 = 1.275$  Å für  $\text{H}^1\text{Cl}^{35}$  [14]. Die Gegenüberstellung zeigt, dass in der Reaktion von Cl mit HI – ausgehend von einer kleinen Translationsenergie – HCl in jedem Schwingungszustand  $\nu \leq 4$  herstellbar sein sollte. Die Exoenergie der Reaktion ist gleich der Differenz der Dissoziationsenergien von HI und HCl:  $\Delta E_0 = D_0(\text{HI}) - D_0(\text{HCl}) = 1.374$  eV.



treten unwillkürlich die Fragen auf: Wohin geht im ersten Schritt die bei der Reaktion eines Iodwasserstoffmoleküls mit einem Chloratom frei werdende Energie von 134 kJ/mol? Wird sie in Schwingungsenergie des HCl-Moleküls umgesetzt? Tritt sie als Rotationsenergie des HCl-Moleküls auf? Wird sie als Translationsenergie des HCl-Moleküls und des Iodatoms freigesetzt? Oder entstehen elektronisch angeregte Iodatome  $\text{I}(^2\text{P}_{1/2})$ ;  $E\{\text{I}(^2\text{P}_{3/2})\} - E\{\text{I}(^2\text{P}_{1/2})\} = 0.941$  eV? Um eine Antwort auf diese Fragen zu finden, vergleichen wir zunächst die Potentialtöpfe des Iodwasserstoffs und des Chlorwasserstoffs in Abb. 1 miteinander.

Als Energienullpunkt wird in Abbildungen dieser Art immer die Energie der freien Atome mit der Translationsenergie  $E_T = 0$  gewählt<sup>1</sup>. Abb. 1 legt die Idee nahe, dass die im ersten Schritt frei werdende chemische Energie von 1.375 eV vor allem als Schwingungsenergie des HCl-Moleküls auftritt. Durch Ausmessen des Schwingungszustandes, in dem das HCl unmittelbar nach der Reaktion (1) anfällt, kann diese Idee überprüft werden. Experimente dieser Art wurden für viele Reaktionen durchgeführt [4, 5]. Die unmittelbar nach der Reaktion (1) gefundene Verteilung über die Schwingungszustände ist in Abb. 2 dargestellt [6]. Die Abweichung dieser Verteilung von einer Boltzmann-Verteilung –  $N_\nu/N_0 = \exp(-\Delta E/kT) = \exp\{-\nu\omega_e[1 - X_e(\nu + 1)]/kT\}$  mit  $\omega_e = 2675.4$   $\text{cm}^{-1}$  und  $X_e = 0.0192$  – ist offensichtlich. Für die Energieverteilung über Schwingung  $\bar{f}_V$ , Rotation  $\bar{f}_R$  und Translation  $\bar{f}_T$  erhielten die Autoren die Werte  $\bar{f}_V = 0.7$ ,  $\bar{f}_R = 0.13$ ,  $\bar{f}_T = 0.17$ . Elektronisch angeregte Iodatome

<sup>1</sup> Damit erhalten wir auch die Möglichkeit, die chemische Energie genau zu definieren. Sie ist die Differenz zweier oder mehrerer Bindungsenergien. Und die Bindungsenergie ist die Differenz der Energie des molekularen Gebildes im Schwingungsgrundzustand zu der Energie der freien Atome mit  $E_T = 0$ . Dabei ist es praktisch, die Gesamtenergie der freien Atome (mit  $E_T = 0$ ) gleich Null zu setzen.

$\text{I}(^2\text{P}_{1/2})$  werden nicht gebildet. Die Vorstellung, dass die frei werdende chemische Energie zunächst zum größten Teil in Form von Schwingungsenergie des HCl-Moleküls auftritt, konnte also bestätigt werden<sup>2</sup>.

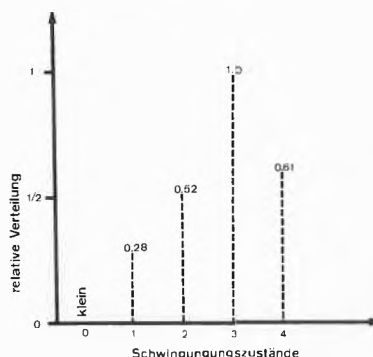
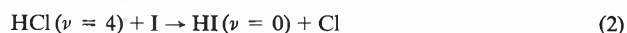


Abb. 2: Experimentell ermittelte relative Verteilung über die Schwingungszustände des HCl-Moleküls, unmittelbar nach der Reaktion  $\text{Cl} + \text{HI} \rightarrow \text{HCl}(\nu) + \text{I}$  bei  $6 \cdot 10^{-8}$  bar [6]. Dem am häufigsten auftretenden Schwingungszustand  $\nu = 3$  wurde willkürlich der Wert 1.0 zugeordnet.

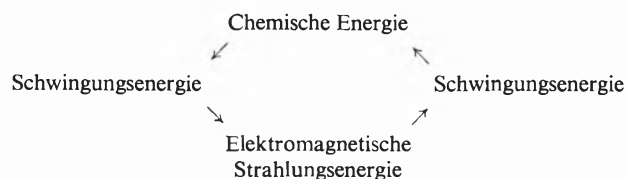
Im stossfreien Raum kann das schwingungsangeregte Chlorwasserstoff-Molekül seine Überschussenergie nur durch spontane Emission von Licht im infraroten Bereich abgeben und so allmählich den Schwingungsgrundzustand erreichen.

Nach diesen Vorbereitungen wird niemand mehr etwas Mysteriöses hinter dem Versuch, Lichtenergie in chemische Energie umzuwandeln, entdecken. Wir wissen nämlich, dass Prozesse auf molekularer Ebene umkehrbar sind. Wird also das Chlorwasserstoffmolekül schrittweise in den vierten Schwingungszustand angeregt ( $\nu = 4$ ), so erfolgt durch Zusammenstoß mit einem Iodatome die Umkehrreaktion von (1):

<sup>2</sup> Deshalb ist es möglich, mit Hilfe dieser und ähnlicher Reaktionen chemische Laser zu bauen [4, 5].



Experimente dieser Art wurden in jüngster Zeit u. a. im Zusammenhang mit Isotopentrennverfahren durchgeführt [7]. Vereinfachend können wir folgendermassen zusammenfassen:



Dieses Schema gilt nur in Gasphase bei Drücken unterhalb von einigen mbar<sup>3</sup>. Wie heute aus direkten Messungen bekannt ist [8], wird in Lösungen überschüssige Schwingungsenergie in wenigen Piko-sekunden in Wärmebewegung umgewandelt. Diese kurze Lebensdauer der angeregten Schwingungszustände in Lösungen dürfte höchstens in Ausnahmefällen zur Beeinflussung chemischer Reaktionen ausreichen. In der Regel werden dazu Lebensdauern von Nanosekunden und mehr benötigt. Die Lebensdauer elektronisch angeregter Zustände liegt auch in kondensierter Phase im Nanosekunden- bis Sekundenbereich, was denn auch die Vielfalt der Photoreaktionen erklärt. Damit kann das Hauptthema dieses Aufsatzes genauer umschrieben werden; es lautet:

*Photoreaktionen aus elektronisch angeregten Zuständen, bei denen ein Teil der in Form von sichtbarem Licht eingestrahltener Energie als chemische Energie gespeichert wird.*

Vor dem Einstieg in die notwendigerweise speziellen Photoreaktionen des nächsten Kapitels ist es nützlich, einige Daten, die in engem Zusammenhang mit unserer grössten Lampe – der Sonne – stehen, in Erinnerung zu rufen [9–11]. Die geschätzten Vorräte an fossilen Energieträgern liegen bei zweieinhalbmal  $10^{20}$  kJ. Davon werden etwa 15% als gesichert angesehen; vgl. Tabelle 2. Der jährliche Energieverbrauch liegt mit  $4.4 \cdot 10^{17}$  kJ bereits in der Gegend der jährlichen Photosyntheserate. Eine Tatsache, die aus mehreren Gründen nachdenklich stimmt! Die Strahlungsleistung auf der Erdoberfläche entspricht etwa der Hälfte der in Tabelle 2 angegebenen Werte, die für die Tropopause

Tabelle 2:

Fossile Energieträger	
Geschätzte Vorräte	$2.5 \cdot 10^{20}$ kJ
Davon gesichert ca.	$0.4 \cdot 10^{20}$ kJ
Jährlicher Energieverbrauch ca.	$4.4 \cdot 10^{17}$ kJ
Jährliche Photosyntheserate ca.	$\frac{1}{2} - 1 \cdot 10^{18}$ kJ
Strahlungsleistung durch Sonneneinstrahlung in 12 km Höhe	
pro Tag	$1.54 \cdot 10^{18}$ kJ
pro Jahr	$5.62 \cdot 10^{21}$ kJ

<sup>3</sup>In einem vollständigeren Schema müsste u. a. auch die Rotations- und die Translationsenergie berücksichtigt werden; vgl. z. B. [5].

(ca. 12 km Höhe) gelten. Damit entspricht die Strahlungsleistung auf der Erdoberfläche pro Tag etwa der jährlichen Photosyntheserate und pro Jahr etwa dem Zehnfachen der gesamten geschätzten Vorräte an fossilen Energieträgern.

Ein Prozess mit einem viel grösseren Speicherwirkungsgrad als ihn die Pflanze anzubieten hat, würde sich zweifellos auf unsere Energieversorgung auswirken. Aus den oben erwähnten Gründen ist nur der sichtbare Anteil des Sonnenspektrums (d. h. ca. 50%) photochemisch nutzbar. Infolge mehrerer Verlustmechanismen dürfte ein optimal funktionierender Photoreaktor einen Speicherwirkungsgrad von höchstens etwas mehr als 15% erreichen, bezogen auf den ganzen Sonnenenergiefluss auf der Erdoberfläche [10, 11].

## 2. Drei ausgewählte Photoreaktionen

Als erstes sei die Frage beantwortet, wie es gelingt, einen elektronisch angeregten Zustand zu erzeugen, der über direkte Absorption von Licht nicht erreichbar ist. Dabei werden wir einer ersten quantenchemischen Regel begegnen, die eine Diskussion der Wahrscheinlichkeit für bestimmte Reaktionswege erlaubt. Die beiden Photoredoxreaktionen, die dann zur Sprache kommen, unterscheiden sich wesentlich sowohl in bezug auf die Beschreibung der vor der Belichtung herrschenden Gleichgewichtslage, als auch in bezug auf den Primärschritt der Photooxydation [20, 21].

Anhand der folgenden vereinfachten Situation können einige Begriffe eingeführt werden [20]. Abb. 3a: Ein Molekül absorbiere ein Lichtquant und werde im elektronisch angeregten Zustand  $A^*$  zu einem Akzeptor gegenüber einer zweiten Verbindung B. Dadurch kann B von  $A^*$  oxidiert werden. Weil das elektronisch angeregte Teilchen  $A^*$  als Oxydationsmittel wirkt, bezeichnen wir diese Reaktion als Photooxydation. Wie lange die so erzeugte Ladungstrennung aufrechterhalten bleibt, hängt von der Energiebarriere für die Rückreaktion

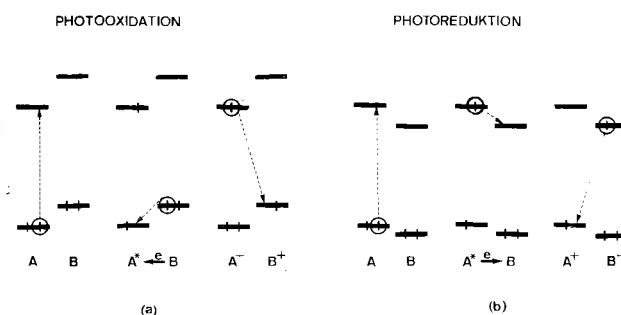


Abb. 3: Schematische Darstellung einer bimolekularen Photooxydation (a) und Photoreduktion (b). Die Abbildung zeigt, dass das elektronisch angeregte Molekül  $A^*$  – je nach Lage des höchsten besetzten und des tiefsten unbesetzten Niveaus seines Reaktionspartners B – stärker oxidierend (a) oder stärker reduzierend (b) wirken kann als A im Grundzustand.

ab. Ganz ähnlich ist die in Abb. 3b veranschaulichte Photoreduktion zu beschreiben. Falls es sich bei B und A um zwei freie Moleküle oder Ionen handelt, so sprechen wir von intermolekularer Photoredoxreaktion. Sind B und A über eine geeignete Brücke miteinander verknüpft, so handelt es sich um eine intramolekulare Photoredoxreaktion. Wir werden am Schluss dieses Aufsatzes darauf zurückkommen.

### 2.1 Erzeugung eines sehr langlebigen elektronisch angeregten Zustandes

Zur Grundzustands-Konfiguration des Sauerstoffmoleküls

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^2 \quad (4)$$

gehören die drei Zustandssymmetrien

$${}^3\Sigma_g^-, {}^1\Delta_g, {}^1\Sigma_g^+ \quad (5)$$

Die drei tiefstliegenden Potentialtöpfe in Abb. 4 beschreiben die durch diese Symbole gekennzeichneten Zustände und in Tabelle 3 sind weitere Daten zusammengestellt. Die Aufspaltung zwischen diesen Zuständen ist auf Coulomb-Wechselwirkungen zurückzuführen, die durch das Ausschliessungsprinzip von W. Pauli zu begründen sind [12].

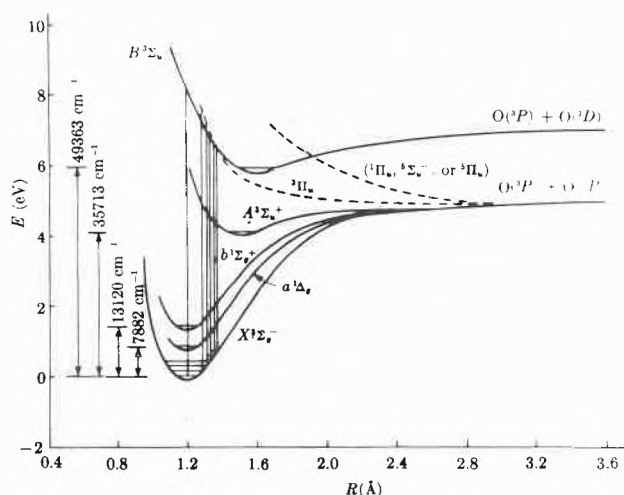


Abb. 4: Potentialkurven des Sauerstoffmoleküls [13].

Tabelle 3: Physikalische Konstanten der drei untersten elektronischen Zustände des Sauerstoffmoleküls [14, 15].

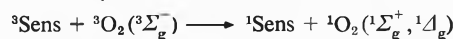
Zustand	natürliche Lebensdauer [sec <sup>-1</sup> ]	Gleichgewichtsabstand [Å]	Schwingungsfrequenz $\omega_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	O—O Bande [cm <sup>-1</sup> ]
b ${}^1\Sigma_g^+$	7.1	1.227	1432.7	13 120.91
a ${}^1\Delta_g$	2700	1.216	1509.0	7 882.39
x ${}^3\Sigma_g^-$	—	1.207	1580.4	Grundzustand

Der mit  ${}^1\Delta_g$  bezeichnete Singlett-Zustand besitzt eine natürliche Lebensdauer von etwa drei Viertelstunden.

Er liegt 0.98 eV über dem Triplet-Grundzustand. Falls es gelingt, den Singlett-Zustand  ${}^1\Delta_g$  herzustellen, so kann man damit für kurze Zeit eine beträchtliche Energiemenge speichern. Nun ist es aber so, dass die Wahrscheinlichkeit für einen induzierten Übergang  $B_{1 \rightarrow 2}$  bis auf einen wellenlängenabhängigen Faktor umgekehrt proportional ist zur natürlichen Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Zustandes. Es gilt<sup>4</sup>:

$$\frac{1}{\tau} = B_{2 \rightarrow 1} \frac{8\pi h n^3 \nu_{2 \rightarrow 1}^3}{c^3}; B_{2 \rightarrow 1} = B_{1 \rightarrow 2} \quad (6)$$

Dabei steht  $c$  für die Lichtgeschwindigkeit,  $n$  für den Brechungsindex und  $h$  für die Plancksche Konstante.  $\nu_{2 \rightarrow 1}$  ist die Frequenz des betrachteten Übergangs. Formel (6) sagt aus, dass, je länger ein angeregter Zustand lebt, um so kleiner die Wahrscheinlichkeit dafür wird, dass er durch direkte Absorption von Licht erreicht werden kann. Das heisst, dass der mit  ${}^1\Delta_g$  bezeichnete Zustand des Sauerstoffmoleküls nicht durch direkte Anregung herstellbar ist. Es gibt jedoch den indirekten Weg der Energieübertragung, der als Sensibilisierung bezeichnet wird [16]:



Ein Farbstoff  ${}^1\text{Sens}$  im Singlett-Grundzustand geht durch Absorption eines Lichtquants über in den elektronisch angeregten Zustand  $({}^1\text{Sens})^*$ .  $({}^1\text{Sens})^*$  besitzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, in einen energetisch etwa gleich hoch oder etwas tiefer liegenden Triplet-Zustand  ${}^3\text{Sens}$  überzugehen. Dieser Triplet-Zustand ist in der Lage, seine Überschussenergie an den Triplet-Sauerstoff  ${}^3\Sigma_g^-$  abzugeben, welcher dadurch in einen der Singlett-Zustände  ${}^1\Delta_g$ ,  ${}^1\Sigma_g^+$  angeregt wird. Der Farbstoff selbst kehrt in den Ausgangszustand zurück und kann für eine nächste Sensibilisierung eingesetzt werden. Damit haben wir gleich zwei in der Photochemie oft begangene Wege kennengelernt, auf denen Zustände erreicht werden können, die über direkte Absorption nicht zugänglich sind. Der eine besteht in der Sensibilisierung, der andere in einer intramolekularen Umwandlung, dem sogenannten «Intersystem Crossing»  $({}^1\text{Sens})^* \rightarrow {}^3\text{Sens}$ .  ${}^3\text{Sens}$  ist nämlich aus  ${}^1\text{Sens}$  nicht durch direkte Absorption erreichbar, weil elektronische Übergänge, bei denen die Spinmultiplizität ändert, verboten sind. Damit können wir aus Formel (6) ablesen, dass der Triplet-Zustand  ${}^3\text{Sens}$  eine grosse natürliche Lebensdauer aufweist, weshalb er denn auch bei sehr vielen Reaktionen eine ausgezeichnete Rolle spielt.

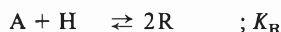
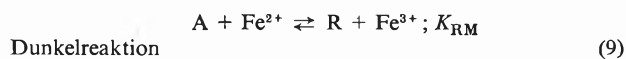
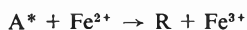
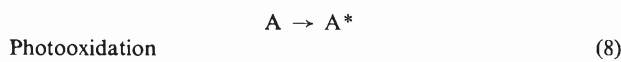
Es stellt sich die Frage, weshalb der Triplet-Sauerstoff  ${}^3\text{O}_2$  nicht bereits mit dem Singlett-Sensibilisator  $({}^1\text{Sens})^*$

<sup>4</sup>Streng genommen gilt (6) in dieser einfachen Form nur für Resonanzübergänge. Die Abweichungen für Nichtresonanzübergänge spielen in diesem Zusammenhang jedoch eine untergeordnete Rolle; vgl. z. B. [22].

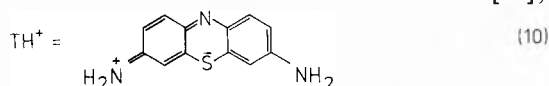
zu  $^1\text{Sens} + ^1\text{O}_2$  reagiert? Der Umweg über den Triplett-Sensibilisator  $^3\text{Sens}$  ist mit der sogenannten Wignerschen Spinerhaltungsregel zu begründen, die für adiabatische Prozesse gültig ist [17]. Wir wollen nicht näher auf diese Regel eingehen, sondern lediglich festhalten, dass heute viele quantenchemische Argumente bekannt sind, mit denen Photoreaktionen verstanden und zum Teil auch Voraussagen gemacht werden können. Einigen dieser Argumente werden wir im folgenden noch begegnen.

2.2 Photoredoxreaktion des Thionin/Eisen-Systems

Das Photoredoxverhalten des Thionin/Eisen-Systems ist charakteristisch für sehr viele Photoredoxsysteme. Dank zahlreicher Untersuchungen verschiedener Gruppen [18-21] wird es bis auf einige Detailfragen sehr genau verstanden und eignet sich ausgezeichnet zur Demonstration einer reversiblen Photooxidation und zur Demonstration des Prinzips einer photogalvanischen Zelle [19]. Die Photooxidation des Thionin/Eisensystems wird durch folgendes Minimalschema beschrieben<sup>5</sup>:



Im Fall des Thionins bezeichnen wir A mit  $\text{TH}^+$  [18],



R, die einfach reduzierte Form, je nach Protonierungsgrad mit  $\text{TH}$  oder  $\text{TH}_2^+$  und H, die zweifach reduzierte Form mit  $\text{TH}_3^+$  und das elektronisch angeregte Teilchen  $A^*$  mit  $(\text{TH}^+)^*$ . Das Energieniveauschema des Thionins ist in Abb. 5 dargestellt und in Abb. 6 sind einige Redoxpotentiale angegeben, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit interessieren.

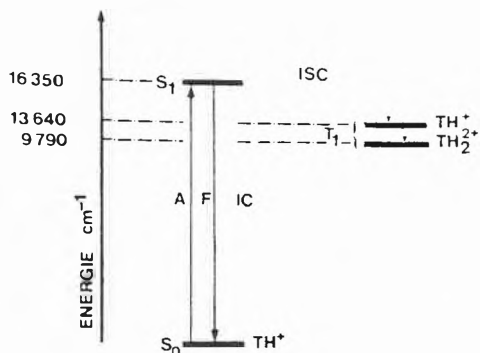


Abb. 5: Energieniveauschema des Thionins. Die Symbole haben folgende Bedeutung: A = Absorption, F = Fluoreszenz, IC = Interne Konversion, ISC = Inter System Crossing,  $S_0, S_1$  = Grundzustand, erster angeregter Singulettzustand,  $T_1$  = Triplettzustand.

<sup>5</sup> Unter einem Minimalschema verstehen wir die kleinste Informationsmenge, die in einem gegebenen Zusammenhang notwendig ist, um die Hauptmerkmale eines Systems zu beschreiben.

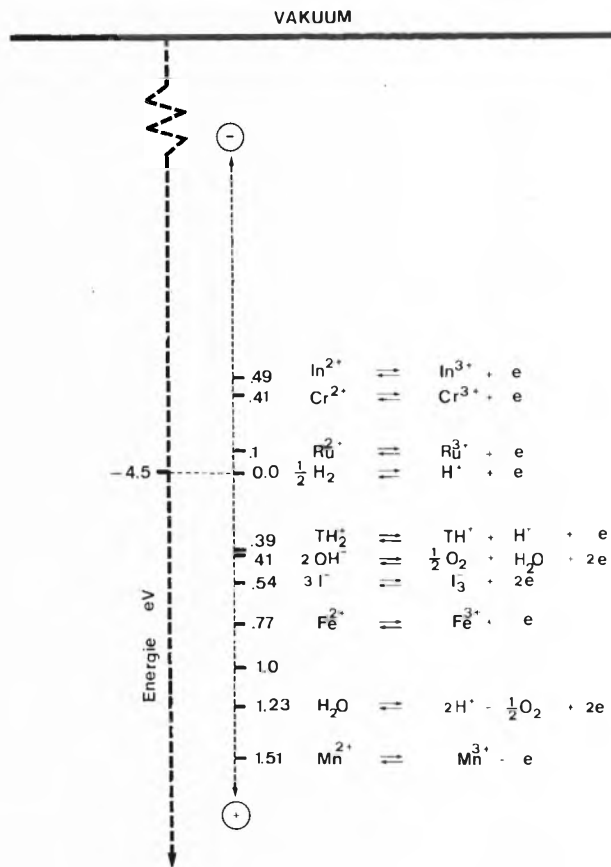


Abb. 6: Redoxpotentiale einiger in dieser Arbeit interessierender Redoxpaare. Vgl. Kommentar zu Abb. 3.

Für das Ablaufen der Photoredoxreaktion ist die Differenz<sup>6</sup>

$\Delta_0^* = \epsilon^0(\text{TH}^+)/\text{TH}_2^+ - \epsilon^0(\text{TH}^+)/\text{TH}_2^*$  (11)

von Bedeutung. Die Tatsache, dass eine Oxydation des Eisen(II) erfolgt, kann in einem Einelektronenschema auf folgende Art dargestellt werden (Abb. 7):

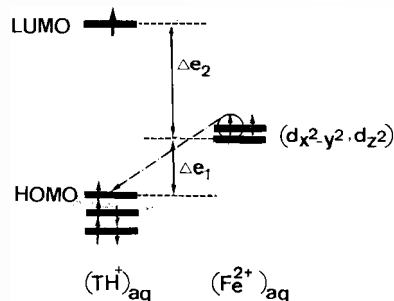


Abb. 7: Einelektronenschema, das die Oxydation des Eisen(II) durch elektronisch angeregtes Thionin beschreibt. Für die Orbitalenergiedifferenz  $\Delta e_1$  gilt:  $\Delta e_1 = e(d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) - e_{\text{HOMO}}$ .

Dieses Schema würde an Wert gewinnen, wenn es gelänge, einen quantitativen Zusammenhang zwischen  $\Delta_0^*$  und  $\Delta e_1$  herzustellen. Um diesen Zusammenhang

<sup>6</sup> Vgl. Kommentar zu Abb. 3.

zu finden, betrachten wir zunächst die in Abb. 8 dargestellte Energiebilanz:

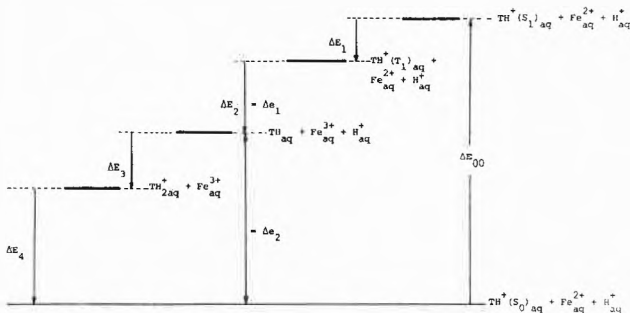


Abb. 8: Energiebilanz der Thionin/Eisen-Photooxydation. Nicht eingezeichnet ist der bei der Disproportionierung  $2R \rightarrow A + H$  eintretende Verlust. Die Bedeutung der Symbole ist:

$\Delta E_{00}$  Energiedifferenz zwischen dem tiefsten vibratorischen Niveau des Thionins im Grundzustand und im ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$ ; vgl. Abb. 5.

$\Delta E_1$  Energiedifferenz zwischen dem Singulettzustand  $S_1$  und dem Triplettzustand  $T_1$ ; vgl. Abb. 5.

$\Delta E_2$  Diese Energiedifferenz entspricht dem in Abb. 7 angegebenen  $\Delta e_1$ .

$\Delta E_3$  Weil das Radikal TH eine starke Base ist, wird es sofort protoniert.  $\Delta E_3$  entspricht der Protonierungsenthalpie  $\Delta H_p^0$ .

$$\Delta G_p^0 = -RT \ln \frac{[H^+] \cdot [TH]}{[TH_2^+]} = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0.$$

$\Delta E_4$  Diese Differenz ist gleich der Redoxenthalpie  $\Delta H_r$ :

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_{RM} = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0.$$

Mit Hilfe der Abb. 7 und 8 ist es einfach, einen quantitativen Zusammenhang zwischen  $\Delta_0^*$  und  $\Delta e_1 + \Delta e_2$  zu finden:

$$\begin{aligned} \Delta_0^* \cdot F &= \Delta G_{TH^+/TH_2^+}^0 - \Delta G_{(TH^+)^*/TH_2^+} \\ &= \Delta H_{TH^+/TH_2^+}^0 - \Delta H_{(TH^+)^*/TH_2^+}^0 + T(\Delta S_{(TH^+)^*/TH_2^+} - \Delta S_{TH^+/TH_2^+}) \end{aligned} \quad (12)$$

Nur unter der wahrscheinlich recht gut erfüllten Voraussetzung, dass die Entropiedifferenz

$$T \cdot \delta S = T(\Delta S_{(TH^+)^*/TH_2^+} - \Delta S_{TH^+/TH_2^+}) \quad (13)$$

gegenüber der Enthalpiedifferenz vernachlässigt werden kann, folgt:

$$\begin{aligned} \Delta_0^* \cdot F &\approx \Delta H_{TH^+/TH_2^+}^0 - \Delta H_{(TH^+)^*/TH_2^+}^0 = \Delta E_{00} - \Delta E_1 \\ &= \Delta e_1 + \Delta H_p + \Delta H_{TH^+/TH_2^+}^0 \end{aligned} \quad (14)$$

Je nachdem, ob der Triplett-Zustand  $TH^+(T_1)$  oder  $TH_2^{2+}(T_1)$  zu berücksichtigen ist, gilt:

$$\Delta e_1 + \Delta e_2 = \Delta E_{00} + \Delta E_1 = 13640 \text{ cm}^{-1} \text{ (bzw. } 9790 \text{ cm}^{-1}). \quad (15)$$

$\Delta e_2$  kann nicht abgeschätzt werden, weil die freie Enthalpie  $\Delta G_p^0$  der Reaktion



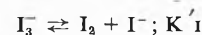
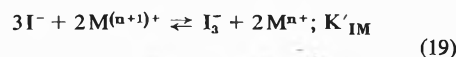
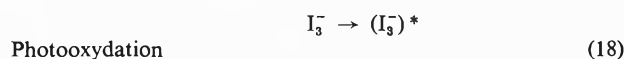
nicht bekannt ist. Unter der wahrscheinlich nicht gut erfüllten Voraussetzung, dass  $\Delta G_p^0$  klein ist gegenüber  $\Delta e_2$ , folgt der Wert [19]:

$$\Delta e_2 \approx (E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{TH^+/TH_2^+}^0) \cdot F \approx 3065 \text{ cm}^{-1}$$

Es ist interessant festzustellen, dass  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  und  $\Delta E_3$  in bezug auf die von  $\Delta E_{00}$  schlussendlich gespeicherte Energie lauter Verlustmechanismen darstellen, wobei der Verlust, der bei der Disproportionierung  $2R \rightleftharpoons A + H$  auftritt, noch nicht berücksichtigt ist. Anhand des nächsten Beispiels werden wir einen besseren Weg kennenlernen, um den grösstmöglichen Wirkungsgrad eines Photoredoxsystems abzuschätzen [20, 24]. Allerdings erlaubt dieser Weg weniger Einsicht in das Einzelgeschehen des Reaktionsablaufs.

### 2.3 Photoredoxreaktion des Iod/Eisen-Systems<sup>7</sup>

Die im folgenden Minimalschema angegebene Redoxreaktion (18), (19) soll als Photooxydation vom Iodtyp bezeichnet werden:



Für  $M^{n+}/M^{(n+)+}$  gleich  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  wurde diese Reaktion bereits 1925 beschrieben [25]. Kürzlich haben wir eine ähnliche Reaktion für  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  gefunden [26], die allerdings noch genau untersucht werden muss. Im Gegensatz zum Thioninsystem ist die Rückreaktion  $3I^- + 2Fe^{3+} \rightarrow I_3^- + 2Fe^{2+}$  sehr langsam [28]. Auffällig gegenüber diesem System ist auch, dass Absorption eines Photons zum Austausch von zwei Redoxäquivalenten führt. Diese Tatsache ist nicht schwer zu verstehen, wenn man annimmt, dass im ersten Schritt eine Dissoziation des  $I_3^-$  in zwei Teile erfolgt, von denen beide in der Lage sind, ein  $Fe^{2+}$  zu oxidieren. Diese Vorstellung wird durch die Beobachtung unterstützt, dass in Gasphase das  $I_2$ -Molekül mit Licht im ganzen sichtbaren Bereich durch Photodissoziation und Predissoziation in zwei Iodatome zerfällt; ausser bei niedrigem Druck, wo intensive Lumineszenz beobachtet werden kann [27]. Nicht klar ist allerdings, ob  $(I_3^-)^*$  in einem ersten Schritt in  $I^- + 2I$  oder in  $I_2^- + I$  oder durch Anlagerung eines  $I^-$  in  $2I_2^-$  zerfällt [27a]. Wir wollen uns im folgenden nicht weiter mit Fragen über den Mechanismus dieser Photooxydation auseinandersetzen, sondern die unter Belichtung gegenüber dem thermischen Gleichgewicht herstellbare freie Enthalpiedifferenz  $\Delta G$  berechnen. Dazu ist es günstig, den Reduktionsgrad  $r$  einzuführen; vgl. [20, 21, 24, 29].

$r$  ist ein Mass für die Anzahl Redoxäquivalente, die ein System relativ zu einer wohldefinierten Ausgangslage beinhaltet.  $M_0$  steht für die Gesamtkonzentration an Metallionen,  $I_0$  für die gesamte Iodmenge und  $\nu$  für das Verhältnis  $M_0$  zu  $I_0$ :

<sup>7</sup> Bei dieser Reaktion handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine Photodissoziation, die in einem zweiten Schritt eine Redoxreaktion zur Folge hat. Sie wird also nicht durch das Schema in Abbildung 3 beschrieben.

$$\begin{aligned} M_0 &= M^{n+} + M^{(n+1)+} \\ I_0 &= I^- + 2I_2 + 3I_3^- \\ \nu &= M_0/I_0 \end{aligned} \quad (20)$$

Man kann zeigen, dass folgende Definition des Reduktionsgrades für das System (19) sinnvoll ist [24]:

$$r = \frac{I_3^- + I^- + M^{n+}}{M_0(1 + 1/\nu)}; 0 \leq r \leq 1 \quad (21)$$

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, dass in diesem System  $r$ ,  $\nu$  und  $M_0$  in bezug auf die Ausgangslage (thermisches Gleichgewicht) für die Photooxidation (18) drei wesentliche Freiheitsgrade darstellen [20,21]. Als Illustration dazu sind in Abb.9 die normierten Gleichgewichtskonzentrationen von  $I^-$ ,  $I_2$ ,  $I_3^-$ ,  $M^{n+}$  und  $M^{(n+1)+}$  sowie die Gleichgewichtspotentiale für die beiden Werte  $\nu = 1$  und  $\nu = 10$  dargestellt. Um die photochemisch erzeugte Ungleichgewichtssituation zu diskutieren, kann man im einfachsten Fall von zwei Grenzsituationen ausgehen: nämlich, dass sich das Gleichgewicht  $I_3^- \rightleftharpoons I_2 + I^-$  relativ zum interessierenden Zeitintervall unendlich schnell oder unendlich langsam einstellt. Weil noch zu wenig kinetische Messdaten vorliegen, wird an dieser Stelle nur der spezielle Modellfall untersucht, dass sich dieses Gleichgewicht unendlich langsam einstellt und dass infolge der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von  $(I_2)_{aq}$  und  $(I_3^-)_{aq}$  an jeder Stelle für den photochemisch erzeugten Umsatz an  $\Delta I_3^-$  und  $\Delta I_2$  gilt:

$$\Delta I_3^- / \Delta I_2 \approx I_3^- / I_2 \quad (22)$$

Folgende Normierung der Konzentrationen hat sich als praktisch erwiesen:

$$M\Phi = \frac{M_0}{e_c} = 1 \quad \text{mit } [e_c] = \text{mol/l} \quad (23)$$

Damit folgt für die dimensionslosen Gleichgewichtsparameter  $K_{IM}$  und  $K_I$ :

$$\begin{aligned} K_{IM} &= K'_{IM} \cdot e_c^3 \\ K_I &= K'_I \cdot \frac{1}{e_c} \end{aligned} \quad (24)$$

Wird mit  $\Delta$  die normierte photochemisch erzeugte Zu-

nahme an  $M^{(n+1)+}$  bezeichnet und werden für die normierten Konzentrationen die Symbole  $MN$ ,  $MN1$ ,  $I1$ ,  $I2$  und  $I3$  verwendet, so folgt für die photochemisch erzeugte Änderung der freien *Gibbsschen* Enthalpie  $\Delta G$ :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_{IM} + RT \ln \frac{(MN - \Delta)^2 (I3 - \Delta I3)}{(MN1 + \Delta)^2 (I1 + \Delta I1)^3} \quad (25)$$

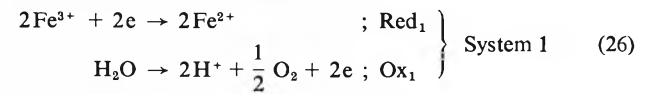
mit

$$\Delta I3 = \frac{\Delta}{2(1 + I2/I3)}; \Delta I1 = \Delta \left( 1 + \frac{1}{2(1 + I2/I3)} \right)$$

Die aufgrund dieser Überlegungen berechneten Änderungen von  $\Delta E(M_0, r, \nu; \Delta) = \Delta G(M_0, r, \nu; \Delta) / 2F$  sind in Abb.9 für je drei Werte von  $r$  eingezeichnet. Die gesamte Bildhöhe ist auf 1 Volt normiert.

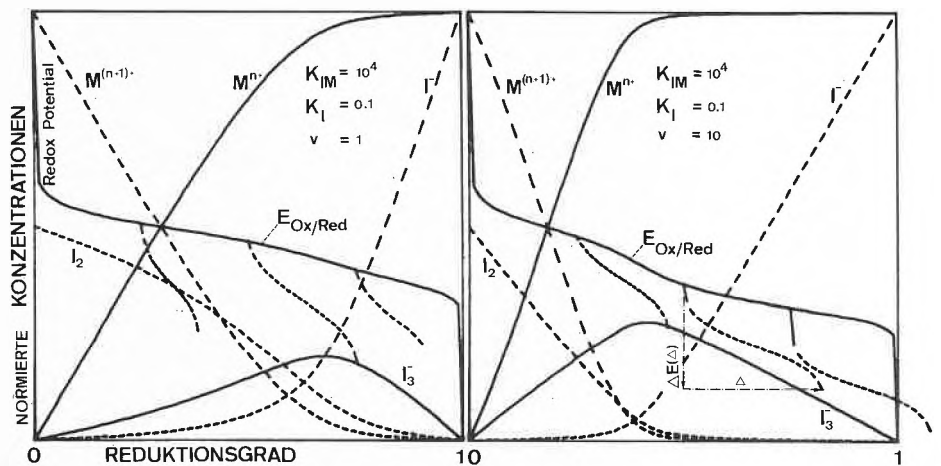
Es stellt sich nun die Frage, wie diese Potentialdifferenz direkt gemessen und zur Erzeugung eines elektrischen Stromes ausgenutzt werden könne. Wir haben bereits früher darauf hingewiesen, dass dazu zwei selektive Elektroden zur Verfügung stehen sollten, von denen die eine nur auf das  $I_2, I_3^-/I^-$  und die andere nur auf das  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ -Paar anspricht [20,21]. Es ist *H. R. Grüniger* nun tatsächlich gelungen, Elektrodenmaterialien zu finden, die diese Bedingung weitgehend erfüllen. Auf diese Weise konnten wir in dem Iod/Eisen-System in 1n Schwefelsäure zum ersten Mal photogalvanisch erzeugte Potentialdifferenzen von über 100 mV messen. Obwohl die gemessenen Photoströme noch klein sind, gehören sie zu den grössten bisher beobachteten, ohne dass wir bisher Optimierungsversuche durchgeführt haben [24,28].

Von *T. Otha* u.a. wurde 1976 der Vorschlag gemacht, die Reaktionen (18), (19) für eine photoassistierte Wasserelektrolyse einzusetzen [31]. Dazu sind folgende Elektrodenreaktionen notwendig:



In der Arbeit von *Otha* wurde einerseits nicht darauf hingewiesen, dass zur erfolgreichen Ausnutzung dieser

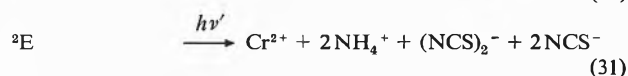
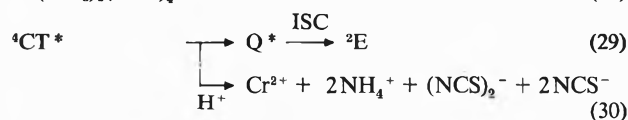
Abb. 9: In dieser Abbildung sind die normierten Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionspartner  $I^-$ ,  $I_2$ ,  $I_3^-$ ,  $M^{n+}$ ,  $M^{(n+1)+}$  und das Gleichgewichtspotential  $E_{Ox/Red}$  in Funktion des Reduktionsgrades aufgetragen. Zusätzlich ist die photochemisch erzeugte Abweichung  $\Delta E(\Delta)$  vom Gleichgewichtspotential – ausgehend von drei verschiedenen Reduktionsgraden  $r = 0.25, 0.5, 0.75$  – dargestellt. Für  $\Delta E(\Delta)$  ist die Gesamthöhe der Ordinate auf 1 Volt und die Abszisse auf  $3 \cdot M\Phi$  normiert.



Reaktionen insgesamt vier selektive Elektroden notwendig sind; zwei für Red<sub>1</sub>/Ox<sub>1</sub> des Systems 1 und zwei für Red<sub>2</sub>/Ox<sub>2</sub> des Systems 2. Weiter wurden für die Abschätzung des grösstmöglichen Wirkungsgrades nur die Normalpotentiale der einzelnen Reaktionen verwendet, was in diesem Fall unzulässig ist [20]. Weil wegen der noch unbekanntenen Elektrodenmaterialien noch wenig über die Überspannungen und die damit verbundene Entropieproduktion bekannt ist, müssen die sehr optimistischen Abschätzungen von *T. Otha* et al. für die von ihm vorgeschlagene photoassistierte Wasserelektrolyse sehr vorsichtig beurteilt werden. Weit besser sind die Aussichten dafür, dass die Reaktionen (18), (19) in einer photogalvanischen Zelle ausgenutzt werden könne, obwohl auch hier noch erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden sind und die aus der Literatur bekannten Quantenausbeuten überprüft werden müssen.

**3. Ausblick**

Bei allen Reaktionen, die bis hierher zur Diskussion standen, handelt es sich um Einphotonen-Reaktionen. Das heisst, es handelt sich um Reaktionen, bei denen Absorption eines Photons zu dem chemischen Folgeschritt führt. Es sind jedoch auch sequenzielle Zweiphotonenprozesse bekannt geworden. So wurde kürzlich folgende Reaktion des häufig als Aktinometer [32] verwendeten *Reinecke*-Salzes beschrieben [33]:



Mit Q\* sind Quartett-Ligandfeldzustände bezeichnet, <sup>4</sup>CT\* ist ein Quartett-Charge-Transfer-Zustand und ISC bedeutet «Inter System Crossing». Die durch Absorption eines zweiten Photons hervorgerufene Reaktion (31) kann erst bei Lichtintensitäten, die nur mit einem Laser realisierbar sind, beobachtet werden. Was in unserem Labor versucht wird, ist die Erzeugung so langlebiger Zwischenzustände, dass auch bei niedrigen Lichtintensitäten Zwei- oder Mehrfach-Absorption von Lichtquanten in einem lokalisierten Zentrum möglich werden. Damit könnte z. B. eine für die Wasserspaltung oder für andere interessante Reaktionen ausreichende Energiemenge zusammengetragen werden. Wir verfolgen dabei zwei Ansätze: Der eine beruht auf einer schon mehrere Jahre zurückliegenden Idee von *E. Schumacher* [10, 34, 35]. Es ist auf photochemischem Weg möglich, kleine Metallcluster in stabilen Aluminium-Silikat-Käfigen herzustellen. Diese Cluster besitzen ganz andere Eigenschaften als das entsprechende Metall, weshalb es denn auch mit Silberclustern bereits gelungen ist, thermisch Wasser zu spalten. Dieser Weg

wurde vor kurzem in dieser Zeitschrift [35] ausführlich beschrieben. Es sei lediglich darauf hingewiesen, dass auch Übergangsmetallkationen, die in Zeolitgitter verpackt werden, sehr interessante Reaktionen erlauben: Ein Beispiel dafür ist die kürzlich beschriebene

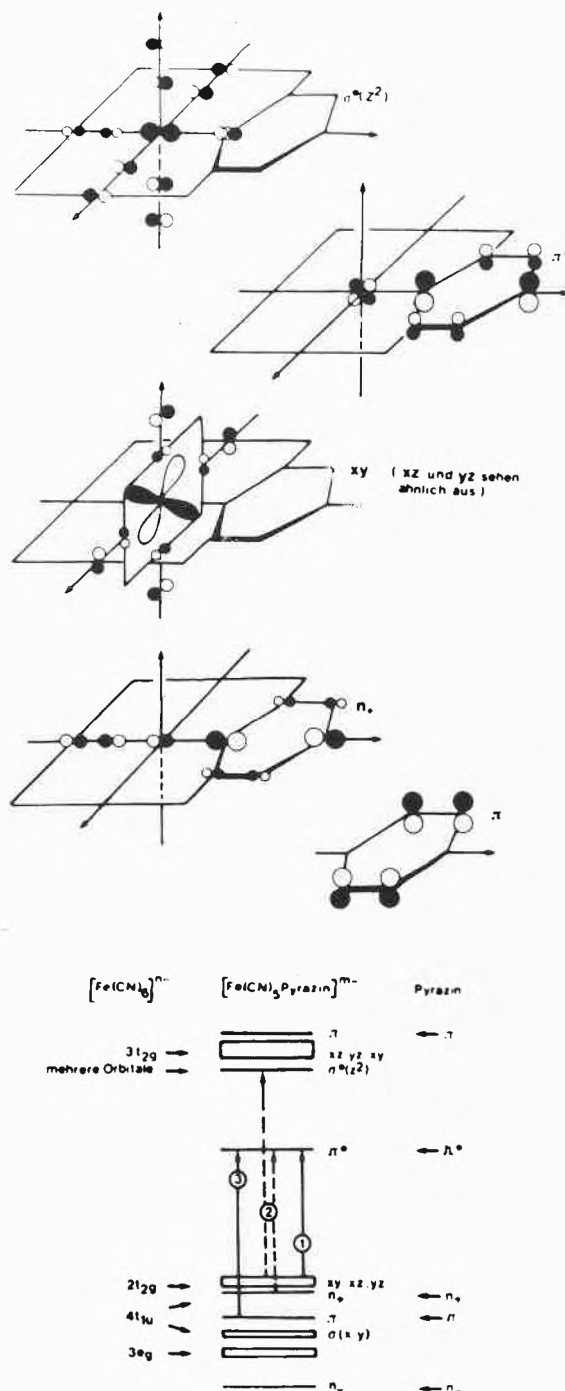
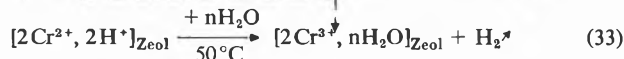
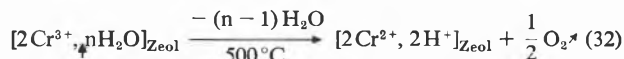


Abb. 10: MO-Schema für das [Fe(CN)<sub>5</sub>Pyrazin]<sup>m-</sup>, m = 2, 3, und Veranschaulichung einiger Molekülorbitale. Im Absorptionsspektrum des [Fe(CN)<sub>5</sub>Pyrazin]<sup>3-</sup> in Wasser bei Raumtemperatur können die langwelligsten Bande ① (22.1 kK) und die Bande ③ (38 kK) experimentell eindeutig als d-π\* und π-π\* identifiziert werden. Die mit ② bezeichneten Absorptionen sind möglicherweise einem als d-σ\* und/oder einem als n-π\* zu bezeichnenden Übergang zuzuordnen.

Wasserspaltung mit Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, die zur Zeit in unserem Laboratorium überprüft wird [36].



Der zweite Ansatz beruht auf der Möglichkeit, zwei – und in einem späteren Schritt drei – verschiedene Metallzentren über eine spezielle Brücke so zu verbinden, dass auf photochemischem Weg ein Elektron von einem Zentrum über die Brücke auf ein anderes Zentrum übertragen werden kann [21]. Dabei gilt es, Intervallenzübergänge möglichst vollständig auszuschalten [37]. Im folgenden werden einige Überlegungen, die zu diesem Ansatz geführt haben, zusammengestellt. Die Komplexchemie ist reich an Untersuchungen über Charge-Transfer (CT) Absorptionen; vgl. z. B. [38–40]. Die Lebensdauer einer derart induzierten intramolekularen Ladungstrennung dürfte im allgemeinen im Nano- bis Mikrosekundenbereich liegen. Es sind CT-Übergänge bekannt, bei denen ein Elektron vom Zentralatom spezifisch auf einen Liganden übergeht, so dass es sinnvoll ist, von einer «intramolekularen Ladungstrennung» zu sprechen. Ein Beispiel dafür ist der Pyrazin-Pentacyano-Ferrat-Komplex [Fe(CN)<sub>5</sub>Pyrazin]<sup>m-</sup>, m = 2,3 [39, 40]. In Abbildung 10 sind die in dieser Verbindung beobachteten Übergänge und ihre Zuordnung dargestellt. Die Molekülorbitale, wie sie aus einer EHT-Rechnung mit quadratischer Ladungsiteiteration erhalten werden [40], dienen der Veranschaulichung der Ladungsverschiebung. Im vorliegenden Zusammenhang interessiert der mit ① bezeichnete d-π\* Übergang. Es ist offensichtlich, dass bei diesem Übergang ein ursprünglich vor allem auf dem Zentralatom lokalisiertes Elektron vollständig auf den Pyrazinliganden übertragen wird, wodurch die Basizität und das Redoxpotential des Heterocyclus wesentlich ändern.

In einem geeigneten binuklearen Komplex sollte es möglich sein, eine derartige Ladungsverschiebung gegen ein Potentialgefälle über längere Zeit zu stabilisieren. Für die nun folgenden Argumente erweist es sich als günstig, die wichtigsten Einelektronenorbitale eines allgemeinen binuklearen Komplexes

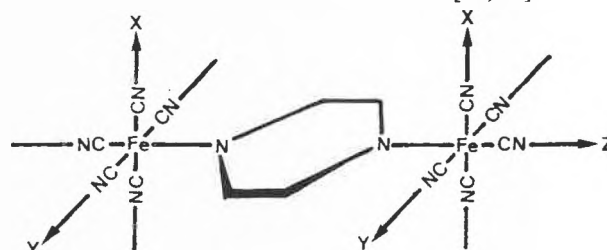
$$(L_1)_n M_1 - B - M_2 (L_2)_m \quad (34)$$

in einen Anteil  $\Phi^{M_1}$ ,  $\Phi^{M_2}$  für die beiden Zentren M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub>, in einen Anteil  $\Phi^{L_1}$ ,  $\Phi^{L_2}$  für die Liganden (L<sub>1</sub>)<sub>n</sub>, (L<sub>2</sub>)<sub>m</sub> sowie einen Anteil  $\Phi_B$  für den Brückenliganden zu zerlegen.

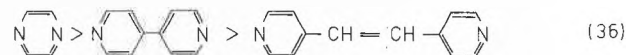
$$\Psi_i = (a_{1i}\Phi_i^{M_1} + a_{2i}\Phi_i^{M_2}) + (b_{1i}\Phi_i^{L_1} + b_{2i}\Phi_i^{L_2}) + c_i\Phi_i^B \quad (35)$$

Um die Eigenschaften dieser Darstellung zu verstehen, betrachten wir den symmetrischen binuklearen (2,2) Pentacyanoferrat-Komplex, der durch eine Pyrazin-Brücke zusammengehalten wird [39]. Diese Verbind-

ung besitzt eine «closed-shell» Konfiguration und ist deshalb besonders einfach zu verstehen [21, 40].



Der langwelligste Übergang in dem (2,2)-Komplex weist ausgesprochenen MBCT (B = Brückenligand) Charakter auf und kann in sehr guter Näherung als d → π\* (Pyrazin) beschrieben werden [39, 40]. Die lokale Symmetrie der beiden Fe(CN)<sub>5</sub>-Fragmente ist C<sub>4v</sub>. Das heisst, dass die formalen d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>-Orbitale dieser Teile in xy und (xz, yz) aufspalten. Aus Symmetriegründen können die xy-Orbitale der beiden Zentren auch über den Brückenliganden nicht miteinander in Wechselwirkung treten. Hingegen tritt über den Brückenliganden eine geringe gegenseitige Beeinflussung zwischen den xz und yz Funktionen auf, die in unsymmetrischen Komplexen (z. B. (2,3)-Komplexe) u. a. zu Intervallenzabsorptionen führt; vgl. [37–40]. Diese Wechselwirkung wird bei vergleichbaren Liganden mit zunehmendem Abstand immer kleiner:



Für die obersten besetzten d-Orbitale und das π\*-Orbital können die Wellenfunktionen (35) folgendermassen dargestellt werden:

$$\Psi_{xy}(\pm) = a_{xy}(d_{xy}^{(1)} \pm d_{xy}^{(2)}) + b_{xy}(\Phi_{xy}^{L_1} \pm \Phi_{xy}^{L_2}) \quad (37a)$$

$$\Psi_{xz}(\pm) = a_{xz}(d_{xz}^{(1)} \pm d_{xz}^{(2)}) + b_{xz}(\Phi_{xz}^{L_1} \pm \Phi_{xz}^{L_2}) + c_{xz}(\pm)\Phi_{xz}^B(\pm) \quad (37b)$$

$$\Psi_{yz}(\pm) = a_{yz}(d_{yz}^{(1)} \pm d_{yz}^{(2)}) + b_{yz}(\Phi_{yz}^{L_1} \pm \Phi_{yz}^{L_2}) + c_{yz}(\pm)\Phi_{yz}^B(\pm) \quad (37c)$$

$$\Psi_{\pi^*} = a\pi_B^* + \beta(d_{xz}^{(1)} + d_{yz}^{(2)}) \quad (37d)$$

Der Koeffizient β ist sehr klein. Die Aufspaltung in der D<sub>2h</sub>-Symmetrie zwischen  $\Psi_{xz}(+)$  und  $\Psi_{yz}(+)$  sowie dem  $\Psi_{xz}(-)$  und dem  $\Psi_{yz}(-)$  ist so klein, dass es sinnvoll ist, sie als entartet zu behandeln.

In Abb. 11 ist das Energieniveauschema des binuklearen Pyrazinkomplexes dargestellt.

Die Aufspaltung der beiden b<sub>2g</sub>-Orbitale, aus denen der in z-Richtung polarisierte d-π\*-Übergang erfolgt, ist klein, so dass in der ohnehin breiten CT-Bande nur ein Übergang erkennbar ist. Bei unsorgfältiger Betrachtung erzeugen die Wellenfunktionen (37a) bis (37c) den Eindruck, die Elektronen der obersten besetzten d-Orbitale seien über das ganze Molekül delokalisiert. Eine solche Interpretation wäre falsch und es ist deshalb nützlich, aus den Wellenfunktionen (37a) bis (37c) Linearkombinationen zu bilden, die ein lokalisiertes Bild vermitteln.

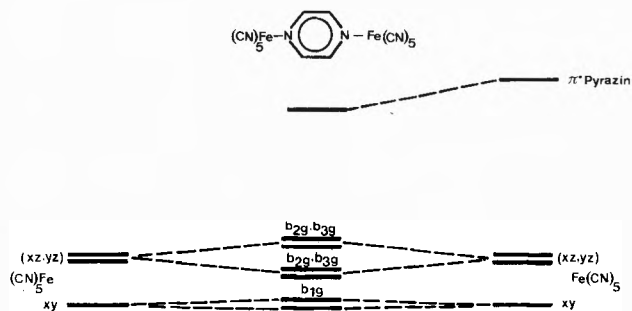


Abb. 11: Mit Hilfe einer EHT-Rechnung ermitteltes Energieniveauschema der binuklearen Pentacyanoferrat-Pyrazin-Verbindungen.

$$\Psi'_{xy}(+) = \Psi_{xy}(+) + \Psi_{xy}(-) = 2a_{xy}d_{xy}^{(1)} + 2b_{xy}\Phi_{xy}^{L_1}$$

$$\Psi'_{xy}(-) = \Psi_{xy}(+) - \Psi_{xy}(-) = 2a_{xy}d_{xy}^{(2)} + 2b_{xy}\Phi_{xy}^{L_2} \quad (38a)$$

$$\Psi'_{xz}(+) = \Psi_{xz}(+) + \Psi_{xz}(-) = 2a_{xz}d_{xz}^{(1)} + 2b_{xz}\Phi_{xz}^{L_1} + c_{\pi}(+)\Phi_{\pi}^B(+)$$

$$\Psi'_{xz}(-) = \Psi_{xz}(+) - \Psi_{xz}(-) = 2a_{xz}d_{xz}^{(2)} + 2b_{xz}\Phi_{xz}^{L_2} + c_{\pi}(-)\Phi_{\pi}^B(-) \quad (38b)$$

$$\Psi'_{yz}(+) = \Psi_{yz}(+) + \Psi_{yz}(-) = 2a_{yz}d_{yz}^{(1)} + 2b_{yz}\Phi_{yz}^{L_1} + c_{\sigma}(+)\Phi_{\sigma}^B(+)$$

$$\Psi'_{yz}(-) = \Psi_{yz}(+) - \Psi_{yz}(-) = 2a_{yz}d_{yz}^{(2)} + 2b_{yz}\Phi_{yz}^{L_2} + c_{\sigma}(-)\Phi_{\sigma}^B(-) \quad (38c)$$

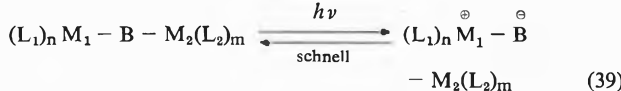
Während  $\Psi'_{xy}(+)$  orthogonal zu  $\Psi'_{xy}(-)$  ist, verschwinden die Integrale  $\langle \Psi'_{xz}(+) | \Psi'_{xz}(-) \rangle$  und  $\langle \Psi'_{yz}(+) | \Psi'_{yz}(-) \rangle$  nicht, sind aber im allgemeinen sehr klein. In symmetrischen Komplexen sind die  $\{\Psi'_{xy}(+), \Psi'_{xy}(-)\}$ ,  $\{\Psi'_{xz}(+), \Psi'_{xz}(-)\}$  und  $\{\Psi'_{yz}(+), \Psi'_{yz}(-)\}$  entartet, in unsymmetrischen Komplexen spalten sie jedoch auf. Das Energieniveauschema in Abb. 11 wird durch die Transformation von lokalisierter auf delokalisierte Schreibweise nicht beeinflusst. Weil die an den beiden Metallzentren lokalisierten Orbitale bei Brückenliganden der hier interessierenden Art eine

bessere Vorstellung vermitteln als die Funktionen (37a) bis (37c), wird im folgenden nur diese Art der Beschreibung verwendet. Die Wellenfunktionen (35) sind entsprechend neu zu schreiben:

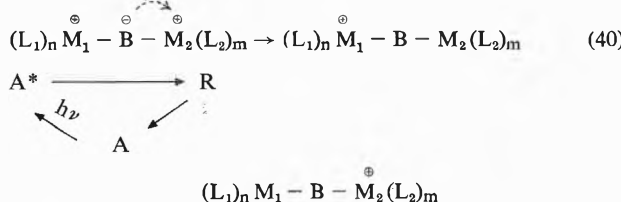
$$\Psi_i(+) = 2a_{i1}\Phi_i^{M_1} + 2b_{i1}\Phi_i^{L_1} + c_i(+)\Phi_i^B(+)$$

$$\Psi_i(-) = 2a_{i2}\Phi_i^{M_2} + 2b_{i2}\Phi_i^{L_2} + c_i(-)\Phi_i^B(-) \quad (35a)$$

In Abb. 12 ist der  $d-\pi^*$ -Übergang für das Pyrazin als Brückenligand veranschaulicht. Es ist leicht zu erkennen, dass während der Lebensdauer des  $\pi^*$ -Zustandes eines der beiden Eisenzentren in einem höheren Oxydationszustand vorliegt als vor der Anregung, während der Brückenligand formal als  $B^-$  existiert:



Eine derartige Ladungstrennung kann, je nachdem ob eine Relaxation unter Erhaltung oder Änderung der Spinmultiplizität erfolgt, höchstens während einiger Nano- oder Millisekunden aufrechterhalten bleiben. Uns interessieren jedoch Übergänge, die zu einer Ladungstrennung mit viel grösserer Lebensdauer führen. Diese Ladungstrennung gelingt dann, wenn das Elektron in einem Potentialtopf zurückgehalten werden kann. In einem geeigneten Komplex ist das Zentralatom  $M_2$  in der Lage, die Rolle eines solchen Potentialtopfs zu übernehmen.



Die Elektronenenergie in Funktion der Längsachse eines Modellmoleküls ist in Abb. 13 aufgetragen. Ein Elektron, das am Zentrum A lokalisiert ist, wird durch Lichtabsorption in das  $\pi^*$  Niveau des Brückenliganden angeregt. Es besitzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit – die möglichst gross sein sollte – in das leere Niveau  $d_B^*$  am Zentrum B zu relaxieren, welches um  $\Delta E$  höher liegt als das Niveau von A. Von dem Niveau  $d_B^*$  aus gibt es verschiedene Desaktivierungsmechanismen zurück nach  $d_A$ .

Wird auf die Behandlung experimenteller und mechanistischer Fragen verzichtet, so kann die in Abb. 13 dargestellte Ladungstrennung in drei Hauptschritte unterteilt werden:

- a) Elektronische CT-Anregung vom Fragment  $(L_1)_n M_1$  in den Brückenliganden. (z. B.  $d-\pi^*$ ).
- b) Der Brückenligand trägt nach dieser Anregung formal eine negative Ladung, die er mit der Wahrscheinlichkeit  $W_{B \rightarrow M_1}$  an das Ursprungszentrum abgibt, und mit der Wahrscheinlichkeit  $W_{B \rightarrow M_2}$  auf das Zentrum  $M_2$  überträgt, wobei  $A^*$  in R übergeht. In beiden Fällen

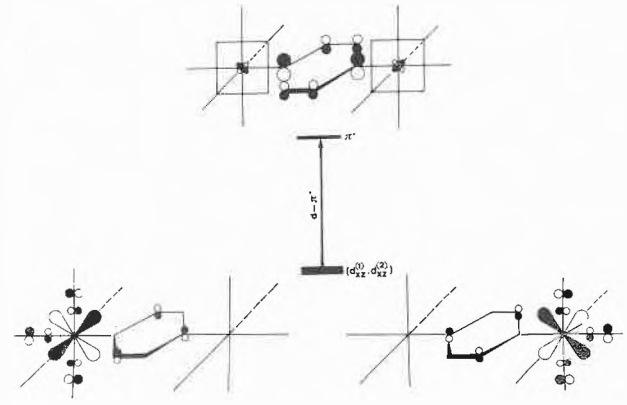


Abb. 12: Veranschaulichung des  $d-\pi^*$  Übergangs im binuklearen Pentacyanoferrat(II)-Pyrazin-Komplex mit Hilfe der lokalisierten Orbitale (35a) [21].

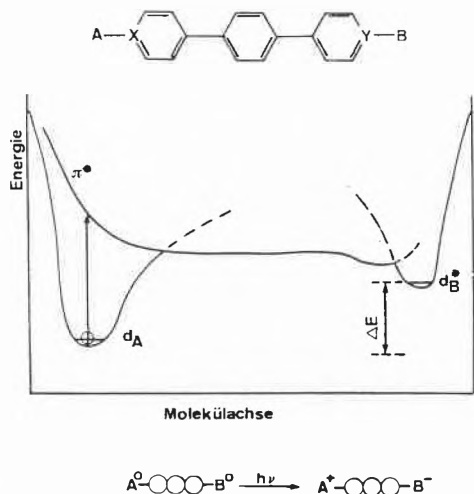


Abb. 13: Einelektronenmodell zur Veranschaulichung einer photochemisch erzeugten intramolekularen Ladungstrennung in binuklearen Komplexen. Es ist der Potentialtopf für ein Elektron in Funktion der Längsachse des Moleküls dargestellt [21].

wird es sich normalerweise um einen strahlungslosen Übergang handeln.

$$W_{B \rightarrow M_1} + W_{B \rightarrow M_2} = 1 \tag{41}$$

c) Wird angenommen, R sei ein isoliertes, stabiles Molekül in einem inerten Medium, so kann es seine Überschussenergie nur über eine intramolekulare Desaktivierung an die Umgebung abgeben. Dazu gibt es vier Möglichkeiten: Spontane Intervalenz-Emission, strahlungslose Desaktivierung, Überwindung des Potentialtopfs auf thermischem Weg und als letztes besteht die Möglichkeit einer CT-Absorption vom Fragment  $M_2(L_2)_m$  in den Brückenliganden, von wo aus mit der Wahrscheinlichkeit  $W_{B \rightarrow M_1}$  eine Rückkehr nach A erfolgt.

Vor allem aus mechanistischen Studien über «Outer-Sphere» Elektronenaustauschreaktionen und Untersuchungen über Intervalenzabsorptionen ist recht viel über den Schritt c) bekannt. Die Wahrscheinlichkeit  $A_{M_2 \rightarrow M_1}$  für eine spontane Intervalenzemission ist – für nicht zu drastische Geometrieunterschiede zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand – proportional zur Wahrscheinlichkeit  $B_{M_1 \rightarrow M_2}$  für die Absorption, welche für vergleichbare Liganden mit dem Abstandsquadrat  $r^2$  abnimmt [37, 39, 41]:

$$A_{M_2 \rightarrow M_1} \sim \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} n^3 \cdot B_{M_1 \rightarrow M_2} \sim \frac{1}{r^2} \tag{42}$$

wobei  $\nu$  die Frequenz des emittierten Lichtes ist und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $n$  den Brechungsindex der Umgebung und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Für  $B_{M_1 \rightarrow M_2} = 0$  ist also auch  $A_{M_2 \rightarrow M_1} = 0$ . Die Wahrscheinlichkeit  $W_{SD}$  für eine strahlungslose Desaktivierung ist proportional dem Quadrat einer elektronischen Wechselwirkung  $C$  – die, je nachdem, ob Wechselwirkungen zwischen Zuständen gleicher Multiplizität  $C^{IC}$  oder zwischen Zuständen verschiede-

ner Multiplizität  $C^{ISC}$  zu betrachten sind, eine andere Bedeutung besitzt [42, 43].

Sie ist weiter proportional den verallgemeinerten Franck-Condon-Faktoren  $F_{ij}$  und der Boltzmannschen Besetzung über die Schwingungsniveaus  $i$  des angeregten Zustandes  $\exp\left(-\frac{hc}{k_B} \cdot \frac{\Delta\omega_{li}}{T}\right)$ :

$$W_{SD} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot C^2 \cdot \sum_i \left( \sum_j F_{ij} \right) e^{-\frac{hc}{k_B} \cdot \frac{\Delta\omega_{li}}{T}} \cdot \frac{1}{Q_1} \tag{43}$$

Die Summen erstrecken sich über die Schwingungsniveaus  $i$  des angeregten Zustandes und über die Schwingungsniveaus  $j$  des Grundzustandes.  $\Delta\omega_{li}$  ist die Energiedifferenz zwischen dem nullten und dem  $i$ -ten Schwingungsniveau des angeregten Zustandes und  $Q_1$  ist die Zustandssumme des angeregten Zustandes.  $k_B$  steht für die Boltzmann-Konstante und  $T$  für die absolute Temperatur. Weil sowohl  $C$  und  $F_{ij}$  mit zunehmendem Abstand abnehmen, ist bei vergleichbaren Brückenliganden anzunehmen, dass  $W_{SD}$  mit  $1/r^n$  abnimmt, wobei  $n$  grösser als zwei sein dürfte. Die Wahrscheinlichkeit  $k_t$  für die thermische Desaktivierung wird beschrieben durch

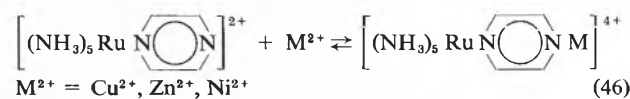
$$k_t = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \tag{44}$$

wobei  $\Delta G^\ddagger$  die zur Überwindung des Potentialtopfs notwendige freie Aktivierungsenthalpie und  $R$  die Gas-konstante ist. Da  $k_t$  und  $W_{SD}$  auf ähnliche Weise von der Temperatur abhängen, dürfte es im allgemeinen sehr schwierig sein, zwischen diesen beiden Desaktivierungsschritten zu unterscheiden, weshalb wir sie unter

$$k_{el} = k_t + W_{SD} \tag{45}$$

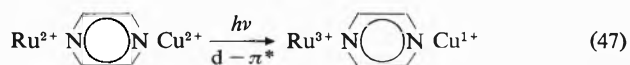
zusammenfassen. Aus kinetischen Untersuchungen ist bekannt, dass  $k_{el}$  von den Liganden  $(L_1)_n$ ,  $(L_2)_m$  abhängt und dass es möglich ist, ein Potentialgefälle, wie es in Abb. 13 dargestellt ist, während Sekunden bis zu Tagen aufrecht zu erhalten [41, 44].

Von V. A. Durante und P. C. Ford [45] wurde eine Reaktion beschrieben, die dem Schema (40) sehr nahe kommt und die von den Autoren als «Intramolecular Electron Transfer Photochromism» bezeichnet wurde. Der Pentaammin(pyrazin)ruthenium(II)-Komplex ist ein guter Ligand für verschiedene zweifach positiv geladene Metallionen in wässriger Lösung.



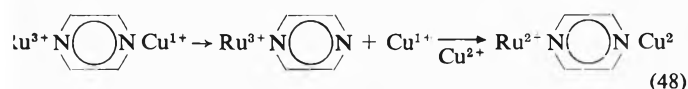
Das sichtbare Spektrum der Ausgangsverbindung wird von einer intensiven MLCT-Bande (in unserer Bezeichnungswiese  $d-\pi^*$  Bande) dominiert ( $\lambda_{\text{max}} \approx 472 \text{ nm}$ ), welche mit  $\text{H}^+$  oder  $\text{M}^{2+}$  bathochrom verschoben wird: 529 nm für  $\text{H}^+$ , 408 nm für  $\text{Cu}^{2+}$ , 493 nm für  $\text{Ni}^{2+}$ , 489 nm für  $\text{Zn}^{2+}$ . Die qualitative Erklärung

für diese bathochrome Verschiebung dürfte ähnlich sein wie bei den  $[(CN)_5Fe\text{Pyrazin}]^{3-}$ -Komplexen [40]. Für  $M^{2+} = Cu^{2+}$  wurde folgende Reaktion beobachtet, die scheinbar für  $M^{2+} = (H^+), Ni^{2+}, Zn^{2+}$  nicht stattfindet:



farbig  $\xleftarrow{\Delta}$  farblos

Diese Reaktion kommt dem Schema (40) und dem in Abb. 13 erklärten Ablauf sehr nahe. Nicht bekannt ist allerdings, ob die schnelle Rückreaktion intramolekular oder über folgenden Weg abläuft:



Es ist bekannt, dass gewisse Iridium-, Rhodium-, Wolfram-, Titan-, Zirkon- und Hafnium-Komplexe reduktive Photoelimination zeigen [46], wobei in einigen Fällen mit sichtbarem Licht Wasserstoff entwickelt werden kann. Beide in diesem Kapitel beschriebenen Ansätze für zyklische Mehrphotonenprozesse enthalten die Möglichkeit, in einem ersten Schritt z.B. einen Hydridokomplex zu erzeugen, der im zweiten Schritt durch reduktive Photoelimination oder thermisch gespalten wird.

Herrn Prof. E. Schumacher danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit und für viele wertvolle Anregungen. Ebenso danke ich Fräulein B. Sulzberger, Herrn H. R. Grüniger und Herrn H. Gugger für die Ausführung zahlreicher Experimente und für viele Diskussionsbeiträge.

Diese Arbeit wurde finanziert im Rahmen des Projektes Nr. 099-0.76.04 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

### Literatur

- 1 E. Schumacher: «Dynamik der stofflichen Wandlung», Zeitschr. Du, Nov. 1950; T. Goto und Y. Kishi: *Angew. Chemie* 80 (1968) 417; W. Adam: *Chemie in unserer Zeit* 7 (1973) 182.
- 2 M. J. Cormier, D. M. Hercules und J. Lee: «Chemiluminescence and Bioluminescence», Plenum Press, New York 1973.
- 3 P. M. Morse: *Phys. Rev.* 34 (1929) 57.
- 4 K. L. Kompa: «Chemical Lasers» in *Topics of Current Chemistry* 37 (1973) 1.
- 5 R. D. Levine und R. B. Bernstein: «Molecular Reaction Dynamics», Oxford University Press, New York 1974; J. Wm. McGowan: «The Excited State in Chemical Physics», *Advances of Chemical Physics*, Vol. XXVIII, John Wiley (1975).
- 6 D. H. Maylotte, J. C. Polanyi und K. B. Woodall: *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1547.
- 7 H. Schacke und K. J. Schmatjko: *Ber. Bunsen-Ges.* 77 (1973) 248; H. Schmatjko und J. Wolfrum: *ibid* 79 (1975) 696; D. Arnoldi und J. Wolfrum: *ibid* 80 (1976) 892.
- 8 K. Spanner, A. Lauberau und W. Kaiser: *Chem. Phys. Letters* 44 (1976) 88.
- 9 Specialist Periodical Reports, The Chemical Society; *Photochemistry*, Vol. 6, Part V, 1975;
- 10 J. A. Campbell: *Allgemeine Chemie*, Verlag Chemie, 1975; W. Vielstich: *Chemie in unserer Zeit* 11 (1977) 131; G. Porter und M. D. Archer: *Interdisciplinary Science Reviews*, Vol. 1 (1976) 119.
- 11 E. Schumacher: «Photochemische Speicherung der Sonnenenergie», *NZZ* Nr. 114, 21.5.1975; E. Schumacher: «Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie», *Bericht z. H. des Eidg. Amtes für Energiewirtschaft*, 1977; E. Schumacher: *Chimia* 32 (1978) 193, Juni-Ausgabe.
- 12 R. T. Ross und Ta-Lee Hsiao: *J. Appl. Physics* 48 (1977) 4783; W. Schockley und H. J. Queissen: *J. Appl. Physics* 32 (1961) 510.
- 13 J. C. Slater: *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 1, McGraw-Hill, New York 1963; vgl. auch Vorlesungs-Skriptum «Einführung in die Photochemie» von G. Calzaferri, WS 1977/78.
- 14 R. F. Gilmore: *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer* 5 (1965) 369.
- 15 G. Herzberg: *Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd edition, Van Nostrand, Princeton 1950.
- 16 W. H. Childs und R. Mecke: *Z. Physik* 68 (1931) 344; R. M. Badger, A. C. Wright und R. F. Whitlock: *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 4345.
- 17 A. P. Schaap: *Singlet Molecular Oxygen*, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Pennsylvania (1976).
- 18 E. Wigner: *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Physik Kl.* 1927 (1927) 375.
- 19 Vgl. z.B. E. Rabinowitch: *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 551; C. G. Hatchard und C. A. Parker: *Trans. Farad. Soc.* 57 (1961) 1093; G. Calzaferri und H. R. Grüniger: *Chimia* 31 (1977) 58; M. D. Archer, M. I. C. Ferreira, G. Porter und J. C. Treadwell: *Nouveau Journal de Chimie*, Vol. 1, No. 1 (1977); M. Isabel, C. Ferreira und A. Harriman: *Faraday Transactions I* 73 (1977) 1085.
- 20 Barbara Sulzberger, Diplomarbeit: «Photoredoxreaktionen – Am Beispiel des Thionin/Eisen Systems», Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern, 1976/77.
- 21 G. Calzaferri und H. R. Grüniger: *Z. Naturforsch.* 32a (1977) 1036.
- 22 G. Calzaferri: in «Symposium Report on Photosynthetic Oxygen Evolution», Tübingen 1977 (im Druck).
- 23 J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience (1970).
- 24 U. Sommer und H. E. A. Kramer: *Photochem. Photobiol.* 13 (1971) 387; H. E. A. Kramer und M. Hafner: *Z. Naturforsch.* 24b (1969) 452.
- 25 G. Calzaferri und H. R. Grüniger: *Helv.* 61 (1978) 950.
- 26 E. K. Rideal und E. G. Williams: *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 258.
- 27 J. Baumann: Praktikumsarbeit am Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern, 1977.
- 28 J. G. Calvert und J. N. Pitts: «Photochemistry», John Wiley & Sons Inc., 1966.
- 29 P. Fournier de Violet, R. Bonneau und J. Joussat-Dubien: *Chem. Phys. Letters* 28 (1974) 569; R. L. Benoit, M. F. Wilson und S. Y. Lam: *Can. J. Chem.* 55 (1977) 792; L. E. Topol: *Inorg. Chem.* 10 (1971) 736.
- 30 M. Gori: Praktikumsarbeit am Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern (1977).
- 31 G. Calzaferri und Th. Dubler: *Ber. Bunsen-Ges. für physikal. Chemie* 76 (1972) 1143; G. Calzaferri: *Diss. Nr. 280*, Institut für anorganische Chemie der Universität Freiburg (CH), 1971.
- 32 H. R. Grüniger und G. Calzaferri: noch nicht publizierte Ergebnisse.
- 33 T. Ohta, S. Asakura, M. Yamaguchi, N. Kamuja, N. Gotoh

- und T. Otagawa: Intern. J. of Hydrogen Energy 1 (1976) 113.
- 32 E. Wegner und A. W. Adamson: J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 3183.
- 33 R. Sriram, J. F. Endicott und S. C. Pyke: J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 4824.
- 34 E. Schumacher und S. Leutwyler: 3. Symp. Schweiz. Ges. für Sonnenenergie, Zürich, 1. 12. 75, p. 141–151.
- 35 S. Leutwyler und E. Schumacher: Chimia 31 (1977) 475.
- 36 P. H. Kasal und R. J. Bishop: J. Phys. Chem. 81 (1977) 1527.
- 37 D. O. Cowan, C. Le Vanda, J. Park und F. Kaufman: Accounts of Chemical Research, Vol. 6, 1 (1973);  
M. B. Robin und P. Day in Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 10 (1967) 247;  
N. S. Hush: Progr. Inorg. Chem. 8 (1967) 391.
- 38 C. K. Jørgensen: Oxydation Numbers and Oxydation States, Springer-Verlag, Berlin 1969;  
K. Rieder, U. Hauser, H. Siegenthaler, E. Schmidt und A. Ludi: Inorg. Chemistry 14 (1975) 1902;  
C. Maissen: Diss. Nr. 746, Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg (CH), 1975.
- 39 F. Felix: Dissertation, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern, 1977.
- 40 G. Calzaferri und F. Felix: Helv. chim. acta 60 (1977) 730.
- 41 H. Fischer, G. M. Tom und H. Taube: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 5512;  
H. Kreuzien und H. Taube: *ibid.* 98 (1976) 6379;  
K. Rieder und H. Taube: *ibid.* 99 (1977) 7891.
- 42 R. Engleman und J. Jortner: Mol. Physics 18 (1975) 145;  
S. H. Lin und R. Bersohn: J. Chem. Phys. 48 (1968) 2732;  
G. W. Robinson und R. P. Frosch: J. Chem. Phys. 38 (1963) 1187.
- 43 G. Calzaferri, H. Gugger und S. Leutwyler: Helv. chim. acta 59 (1976) 1969.
- 44 D. Gaswick und A. Hains: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 7845;  
D. A. Piering und J. M. Malin: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 6045;  
H. E. Toma: J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975) 785;  
J. K. Fan, L. G. Hulett, R. H. Lane und J. K. Hurst: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 2654;  
J. K. Hurst und R. H. Lane: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 1703.
- 45 V. A. Durant und P. C. Ford: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 6898.
- 46 Jean Marie Lehn und Jean-Pierre Sauvage: Nouveau Journal de Chimie, Vol. 1, No. 6 (1978) 449;  
K. R. Mann, N. S. Lewis, V. M. Miskowski, D. K. Erwin, G. S. Hammond und H. B. Gray: J. Amer. Chem. Soc. 99, (1977) 5525;  
G. L. Geoffrey, G. S. Hammond und H. B. Gray: *ibid.* 97 (1975) 3933;  
H. Alt und M. D. Rausch: *ibid.* 96 (1974) 5936;  
K. Elmitt: Chem. Commun. (1974) 747;  
L. Farrugia und M. L. H. Green: *ibid.* (1975) 416.

## 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.

### Phosphoranaloge von Aminosäuren und Peptiden: Phosphon- und Phosphinanalogue von Cycloleucin \*

Józef Oleksyszyn und Mirosław Soroka

Institut für Organische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wrocław, Polen

Janusz Rachoń \*\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Gdańsk, Polen

#### Abstract

Three synthesis methods of phosphorus analogues of cycloleucine based upon a modification of the *Kabačnik-Medwed* method are described: Cyclopentanone ketazine reaction with dimethylphosphite or methylphosphinate and condensation of benzylurethane with phosphorus component R-PCl<sub>2</sub>.

Cycloleucin, 1-Aminocyclopentancarbonsäure, ist eine synthetische Aminosäure mit starker Antitumorwirksamkeit [2–5]. Seit 1960 wurde diese Verbindung in

Eingegangen am 7. Februar 1978.

\* 2. Mitteilung über Phosphoranaloge von Aminosäuren und Peptiden. 1. Mitteilung [1].

\*\* Dr. J. Rachoń, Instytut Chemii i Technologii Organicznej oraz Żywnościowej Politechniki Gdańskiej, Majakowskiego 11/12, PL-80 952 Gdańsk, Polen.

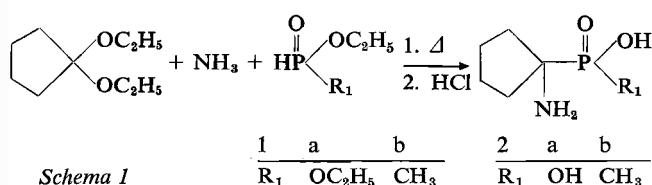
verschiedenen Forschungsgruppen klinisch untersucht und in einigen Fällen zur Geschwulstbehandlung verwendet. Die Anwendbarkeit von Cycloleucin als Chemotherapeuticum ist jedoch durch die hohe Toxizität dieser Verbindung begrenzt.

Die biologischen Eigenschaften der Aminophosphon- und Aminophosphinsäuren und gewisser ihrer Peptid-Analogen wurden im Laufe der letzten Jahre erforscht; dabei wurde ihre geringe Toxizität gegenüber höheren Organismen erkannt [6].

Wir versuchten deshalb, die bisher in der Literatur unbekannt 1-Aminocyclopentanphosphonsäure **2a** und die 1-Aminocyclopentanmethylphosphinsäure **2b** – zwei Phosphoranaloge von Cycloleucin darzustellen. Wir haben versucht, eine Synthese dieser Aminosäuren

nach dem Kabačnik-Medwed-Verfahren [7] durchzuführen. Durch Kondensation von Diäthylphosphit **1a** bzw. Methanphosphonigsäure-monoäthylester **1b** mit Ammoniak und Cyclopentanon lassen sich die gewünschten Aminosäuren nicht erhalten. Wir erhielten statt dessen als Hauptprodukt ein Polymeres. Der Ersatz des Ammoniaks durch Benzylamin beeinflusste die Ausbeute an Aminosäuren nicht. Demgegenüber scheint die Verwendung von Cyclopentanon-diäthylketal anstelle von Cyclopentanon im Kabačnik-Medwed-Verfahren günstig zu sein (Methode A). Die gewünschten Aminosäuren **2a** und **2b** lassen sich in guten Ausbeuten und in hoher Reinheit isolieren.

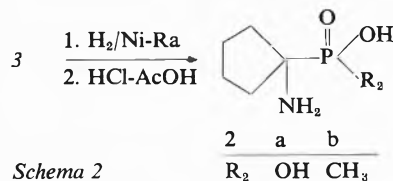
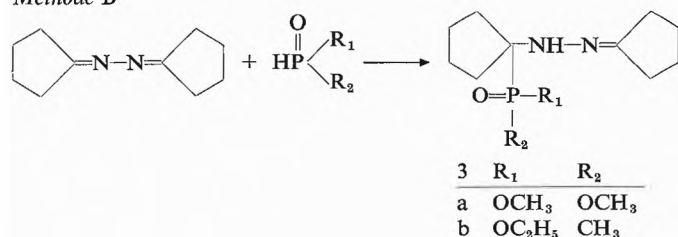
#### Methode A



Schema 1

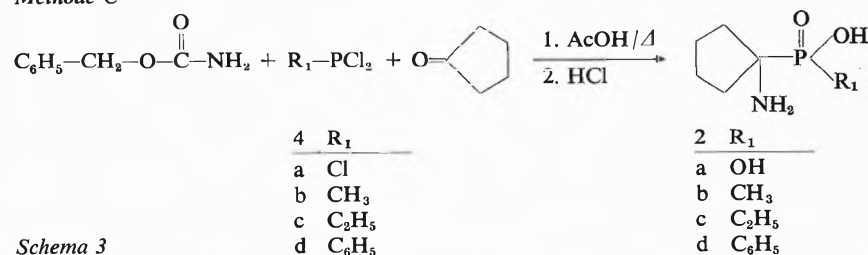
In Anlehnung an unsere früheren Versuche [8,9] haben wir auch hier an Cyclopentanonketazin Dimethylphosphit, bzw. Methanphosphonigsäure-monoäthylester angelagert, wobei die Monoadditionsprodukte **3** in guten Ausbeuten isoliert werden konnten (Methode B). Die Hydrogenolyse von **3** mit Raney-Nickel als Katalysator lieferte die gesuchten Aminosäureester. Diese wurden dünnschichtchromatographisch identifiziert und ohne weitere Reinigung zu den freien Aminosäuren **2** hydrolysiert.

#### Methode B



Schema 2

#### Methode C



Schema 3

Wir haben noch eine weitere Synthese der Phosphon- und Phosphinanalogen von Cycloleucin gefunden (Methode C). Dabei gingen wir von dem leicht zugänglichen Benzylurethan, Cyclopentanon und den Phosphorkomponenten **4** aus. Die gewünschten Aminosäuren **2** lassen sich im Eintopfverfahren darstellen.

Die Verbindungen der Formel **2** werden zur Zeit biologisch untersucht. Über Ergebnisse werden wir später berichten.

#### Beschreibung der Versuche

Die H-NMR-Spektren wurden mit einem Jeol-Spektrographen (INM-PS-100) im angegebenen Lösungsmittel mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind auf einem Heizmikroskop nach Kofler bestimmt und nicht korrigiert.

#### Methode A:

##### 1-Aminocyclopentanphosphonsäure **2a**.

Ein Gemisch aus 0,05 mol Cyclopentanon-diäthylketal, 0,055 mol Diäthylphosphit und 5 ml flüss.  $\text{NH}_3$  wurde 24 Std. lang bei 100–120°C im Autoklaven erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingedampft, der ölige Rückstand mit 50 ml konz. Salzsäure versetzt und 6 Std. zum Sieden erwärmt. Die Lösung wurde wiederholt im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen und die Lösung zur Vortrennung auf eine Austauschersäule gegeben (Dowex 50 X-8  $\text{H}^+$ -Form). Die saure Fraktion wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen. Anschließend wurde die Aminosäure mit  $\text{H}_2\text{O}$  eluiert. Die Aminosäure enthaltenden Fraktionen wurden im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das Produkt wurde durch Ausfällen aus wässriger Lösung mit Alkohol gereinigt.

Ausb. 40 % farblose Kristalle, Smp. 268–272°C (Zerz.).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{P}$  (165,12)

N: gef. 8,92%, ber. 8,48%.

C: gef. 36,12%, ber. 36,37%.

H: gef. 7,51%, ber. 7,27%.

H-NMR (TFA)  $\delta$ :

1,92–2,50 m (8H,  $\text{C}_5\text{H}_9$ ); 6,75–7,38 m (3H,  $\text{NH}_3^+$ ).

##### 1-Aminocyclopentan-methyl-phosphinsäure **2b**.

Analog wie **2a** liess sich die 1-Aminocyclopentan-methylphosphinsäure **2b** aus 0,05 mol Cyclopentanon-diäthylketal, 0,055 mol Methanphosphonigsäure-monoäthylester und 5 ml flüss.  $\text{NH}_3$  erhalten. Das Produkt wurde aus dem Ionenaustauscher mit wäss. Ammoniak eluiert.

Ausb. 15%, Smp. 212–216°C (Zerz.).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{P}$  (163,16)

N: gef. 8,85%, ber. 8,59%.

C: gef. 43,95%, ber. 44,17%.

H: gef. 8,35%, ber. 8,58%.

H-NMR/TFA/ $\delta$ :

1,7 d ( $J_{\text{PCH}} = 14 \text{ Hz}$ ; 3H;  $\text{CH}_3$ ); 1,85–2,45 m (8H,  $\text{C}_5\text{H}_9$ ); 7,25 s (3H,  $\text{NH}_3^+$ ).

#### Methode B:

1-N-Cyclopentyliden-hydrazino-cyclopentanphosphonsäure-dimethylester **3a**.

Ein Gemisch aus 0,1 mol (16,4 g) Cyclopentanonketazin und 0,1 mol (11 g) Dimethylphosphit wurde 2 Std. auf 60–80°C erhitzt. Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur kristallisierte das Öl. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem Äther gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausb. 65 % farblose Kristalle, Smp. 116–117°C.

$C_{12}H_{23}N_2O_3P$  (274,3)

N: gef. 9,98 %, ber. 10,22 %.

C: gef. 52,71 %, ber. 52,57 %.

H: gef. 8,05 %, ber. 8,45 %.

H-NMR ( $CCl_4$ )  $\delta$ :

1,5–2,25 m (16H,  $C_5H_8$ ,  $C_5H_8$ ); 3,63 d ( $J = 12\text{Hz}$ , 6H,  $2 \times OCH_3$ ); 4,45 s (1H; NH).

1-Aminocyclopentanphosphonsäure 2a.

0,025 mol (6,9 g) 3a wurde in 100 ml Äthanol-Wasser (1:1) gelöst, mit 18 g Raney-Nickel versetzt und 30 Min. bei 90–110°C und 25–30 Atm. mit Wasserstoff in einem Autoklaven hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit Alkohol und  $H_2O$  ausgewaschen, das Filtrat mit konz. Salzsäure versetzt und im Vakuum zur öligen Konsistenz eingedampft. Der Rückstand wurde mit 100 ml Essigsäure und 100 ml konz. Salzsäure versetzt und 30 Min. zum Sieden erwärmt. Die Lösung wurde wiederholt unter Zusatz von  $H_2O$  und zum Schluss von Alkohol eingedampft. Die alkoholische Lösung wurde mit 2 ml Propylenoxid versetzt und die ausgeschiedene Aminophosphonsäure abgesaugt. Das Produkt wurde durch Ausfällen aus wäss. Lösung mit Alkohol gereinigt.

Ausb. 68 %, Smp. 269–272°C.

1-N-cyclopentyliden-hydrazino-cyclopentan-methyl-phosphinsäure-äthylester 3b.

Ein Gemisch aus 0,05 mol (8,2 g) frisch destilliertem Cyclopentanonketazin und 0,05 mol (5,4 g) Methanphosphonigsäure-mono-äthylester, wurde 2 Std. lang in einer Argon-Atmosphäre bei 80–100°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde einige Tage bei 20°C bis zur völligen Kristallisation stehen gelassen. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem Äther gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausb. 9,8 g (72 %), Smp. 82–84°C.

$C_{13}H_{25}N_2O_2P$  (272,33)

N: gef. 10,32 %, ber. 10,29 %.

C: gef. 57,12 %, ber. 57,33 %.

H: gef. 9,52 %, ber. 9,25 %.

H-NMR ( $CCl_4$ )  $\delta$ :

1,12–1,50 m (3H,  $CH_3$ -P); 1,55–2,32 m (19H,  $2 \times C_5H_8$ ,  $C-CH_3$ ); 3,75–4,25 m (2H,  $CH_2O$ ); 4,63 s (1H, NH).

1-Aminocyclopentan-methylphosphinsäure 2b\*.

Analog 2a wie 3a liess sich die 1-Aminocyclopentan-methylphosphinsäure 2b aus 0,01 M (2,7 g) 3b erhalten. Das Hydrolysat wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 25 ml  $H_2O$  aufgenommen und die Lösung zur Vortrennung auf eine Austauschersäule gegeben (Dowex 50 X-8,  $H^+$ -Form). Die saure Fraktion wurde mit  $H_2O$  ausgewaschen. Anschliessend wurde mit wäss.  $NH_3$  die Aminosäure eluiert. Die Aminosäure enthaltenden Fraktionen wurden im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert.

Ausb. 1,2 g (73 %), Smp. 214–218°C (Zerz.).

$C_8H_{14}NO_2P$  (163,16)

N: gef. 8,74 %, ber. 8,59 %.

C: gef. 43,96 %, ber. 44,17 %.

H: gef. 8,42 %, ber. 8,65 %.

Methode C:

Allgemeine Arbeitsvorschrift.

In eine Lösung bzw. Suspension von 0,05 mol (7,65 g) Benzylurethan, und 0,05 mol  $R-PCl_2$  ( $R: -Cl, -CH_3, -C_2H_5, -C_6H_5$ ) in 10 ml Essigsäure wurde unter Rühren innerhalb von 15 Min. 0,075 mol (6,3 g) Cyclopentanon eingetropft. Das Gemisch wurde dann 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit 40 ml 4N Salzsäure versetzt und während einiger Stunden erwärmt. Nach Zufügen von 20 ml Benzol wurde die organische Phase abgetrennt und die wäss. Phase im Vakuum eingedampft. Die freien Aminosäuren wurden mit Propylenoxid nach B mittels Ionenaustauscher isoliert.

1-Aminocyclopentanphosphonsäure 2a\*.

Ausb. 45 %, Smp. 270–274°C.

1-Aminocyclopentan-methylphosphinsäure 2b\*.

Ausb. 50 %, Smp. 212–216°C.

1-Aminocyclopentan-äthylphosphinsäure 2c.

Ausb. 40 %, Smp. 148–150°C.

$C_7H_{16}NO_2P$  (177,19)

N: gef. 8,22 %, ber. 7,91 %.

C: gef. 47,21 %, ber. 47,45 %.

H: gef. 9,29 %, ber. 9,10 %.

H-NMR (TFA)  $\delta$ :

1,22 dt ( $J_{H-H} = 7,5\text{Hz}$ ,  $J_{PCH} = 18\text{Hz}$ , 3H,  $CH_3$ ); 1,75–2,40 m (10H,  $C_5H_8$ ,  $CH_2$ -P); 7,25 s (3H,  $NH_3^+$ ).

1-Aminocyclopentan-phenylphosphinsäure 2d.

Ausb. 50 %, Smp. 228–230°C.

$C_{11}H_{18}NO_2P$  (225,21)

N: gef. 6,21 %, ber. 6,22 %.

C: gef. 58,75 %, ber. 58,66 %.

H: gef. 7,40 %, ber. 7,16 %.

H-NMR (TFA)  $\delta$ :

1,25–2,50 m (8H,  $C_5H_8$ ); 7,10–7,90 m (5H,  $C_6H_5$ ); 7,15 s (3H,  $NH_3^+$ ).

Herrn Prof. Dr. P. Mastalerz und Doz. Dr. Ing. C. Wasielewski danken wir herzlich für Ihre Anregungen und kritischen Bemerkungen.

\* Die gefundenen C-, H-, N-Analysenwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den berechneten Werten überein. Die gefundenen H-NMR-Spektren entsprechen der Struktur der angeführten Verbindungen.

#### Literatur

- 1 J. Rachoń und M. Hoffmann: Pol. J. Chem. 52 (1978) 1103.
- 2 T. A. Connors, L. A. Elson und W. C. J. Ross: Biochem. Pharmacol. 1 (1958) 239.
- 3 R. B. Ross, C. J. Noll, W. C. J. Ross, M. V. Nadkarni, B. H. Morrison und H. W. Bond: J. Med. Pharm. Chem. 3 (1961) 1.
- 4 L. Berlinguet, N. Begin und N. K. Sarkar: Nature 194 (1962) 1082.
- 5 L. J. Machlin, R. S. Gordon und F. Puchal: Nature 198 (1963) 87.
- 6 K. Prajer und J. Rachoń: Z. Chem. 15 (1975) 209.
- 7 M. J. Kabačnik und T. J. Medwed: Dokl. Akad. Nauk UdSSR 84 (1952) 717.
- 8 J. Rachoń und C. Wasielewski: Roczniki Chem. 50 (1976) 477.
- 9 M. Hoffmann, C. Wasielewski und J. Rachoń: Chimia 30 (1976) 187.

# Stereospezifische Synthese eines 3-Phenyl-isochroman-1-ions\*

Wolfgang Wiegrebe\*\* und Silvia Prior

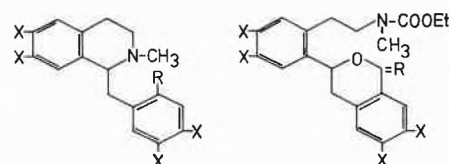
Lehrstuhl für Pharmazeutische Chemie I, Universität Regensburg

## Abstract

A (-)-3-phenyl-isochroman-1-one is synthesized by ethyl chloroformate - treatment of (+)-laudanosine-2'-carboxylic acid, obtained from (-)-laudanosine via its (-)-2'-bromo-derivative.

Die Umsetzung von 1-(2'- $\alpha$ -Hydroxyalkyl-benzyl)-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (z. B. **1a**) zu 3-Phenyl-isochromanen (z. B. **2a**), bei der die alkoholische Gruppe als Nucleophil reagiert, ist bekannt [1, 2]. Wird dieses Nucleophil durch das Carboxylat-Ion ersetzt, so erhält man aus 1-Benzyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-2'-carbonsäuren (z. B. **1b**) 3-Phenylisochroman-1-one (z. B. **2b**), zu denen das Alkaloid Peshawarine (**3**) gehört:

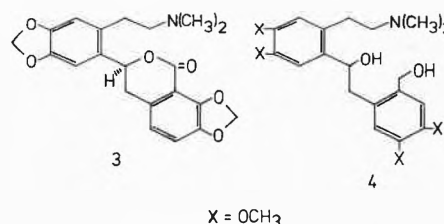
Laudanosin (**1c**), dessen (-)-Enantiomer durch partielle Racemattrennung [3] angereichert worden war ( $[\alpha]_D^{20} = -37^\circ$  in  $\text{CHCl}_3$ ), wurde analog Cava et al. [4, 5] über (-)-2'-Bromlaudanosin (**1d**) zu (+)-Laudanosin-2'-carbonsäure (**1b**) umgesetzt. Umsetzung mit Chlorameisensäureäthylester (CAE) unter den für **1a** beschriebenen Bedingungen [1] führt zu (-)-**2b**, dessen Konstitution durch Vergleich mit ( $\pm$ )-**2b** gesichert wurde. Die Synthese von ( $\pm$ )-**2b** geht von ( $\pm$ )-2'-Hydroxymethyl-laudanosin (**1a**) [6] aus, das mit  $\text{MnO}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum entsprechenden Aldehyd **1e** und als dessen Cyanhydrin **1f** mit  $\text{MnO}_2$  in Methanol [7] zu ( $\pm$ )-Laudanosin-2'-carbonsäuremethylester (**1g**) dehydriert wurde. Alkalische Verseifung zu ( $\pm$ )-**1b** und dessen Reaktion mit CAE liefert ( $\pm$ )-**2b**. Da ( $\pm$ )-**1a** in seine Enantiomeren gespalten [6] und die abs. Konfiguration von (+)-**1a** geklärt wurde [8], eröffnet diese Sequenz eine weitere stereospezifische Synthese von **2b**.



- 1a : R =  $\text{CH}_2\text{OH}$   
 1b : R =  $\text{COO}^-$   
 1c : R = H  
 1d : R = Br  
 1e : R = CHO  
 1f : R =  $\text{CHOH-CN}$   
 1g : R =  $\text{CO-OCH}_3$   
 2a : R = 2H  
 2b : R = O

Die Reduktion von (-)-**2b** mit  $\text{LiAlH}_4$  führt zum Diol (+)-**4**.

Shamma et al. [9-11] haben kürzlich Überlegungen zur Biosynthese des Peshawarines (**3**) und ähnlicher Verbindungen veröffentlicht, die sie als Secoberbine be-



zeichnen. Die hier beschriebene Reaktionsfolge entspricht der dort vertretenen Hypothese und wäre, falls diese zutrifft, als biomimetische Synthese zu bezeichnen.

## Physikalisch-chemische Daten:

( $\pm$ )-2'-Formyl-laudanosin (**1e**):

Schmp.  $120^\circ\text{C}$

IR (KBr):  $1690 (\text{C=O}), 1675 (\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$  (Doppelbande).

UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ): 313 (3,78), 282 (4,07) nm.

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9,87 (s, 1H, CHO), 7,32 (s, 1H, arom.), 6,47 (s, 1H, arom.), 6,37 (s, 1H, arom.), 6,20 (s, 1H arom.), 3,90 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,76 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,67 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4,00-2,15 (m, 7H,  $3 \times \text{CH}_2, >\text{CH}-$ ), 2,48 (s, 3H,  $\text{N-CH}_3$ ).

( $\pm$ )-Laudanosin-2'-carbonsäuremethylester (**1g**)

Schmp.  $130^\circ\text{C}$

IR (KBr):  $1715 (\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,45 (s, 1H, arom.), 6,53 (s, 1H, arom.), 6,42 (s, 1H, arom.), 6,05 (s, 1H, arom.), 3,92 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,85 (s, 6H,  $2 \times \text{OCH}_3$ ), 3,75 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,57 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,80-2,60 (m, 7H,  $3 \times -\text{CH}_2-, >\text{CH}-$ ), 2,52 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ) [5].

( $\pm$ )-**2b**:

Schmp.  $160^\circ\text{C}$

IR (KBr):  $1695 (\text{C=O}), 1685 (\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$

UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ): 300 sh (3,78), 289 (3,91), 268 (4,06), 228 (4,54), 209 (4,65) nm.

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,61 (s, 1H, arom.), 7,12 (s, 1H, arom.), 6,75 (s, 1H, arom.), 6,67 (s, 1H, arom.), 5,77 (dd, 1H,  $J = 12/4 \text{ Hz}, >\text{CH-O}$ ), 3,95 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,93 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,90 (s, 6H,  $2 \times \text{OCH}_3$ ), 3,69-2,67 (m, 6H,  $3 \times -\text{CH}_2-$ ), 1,41-0,75 (breites Signal, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ).

MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 473 (21%,  $\text{M}^+$ ), 370 [100%,  $\text{M}^+-(\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5)$ ], 339 (22%,  $370-\text{OCH}_3$ ), 278 (45%).



(-)-**2b**

Schmp. =  $159-160^\circ\text{C}$

$[\alpha]_D^{20} = -32^\circ (\text{CHCl}_3)$

## Literatur

- 1 W. Wiegrebe: Arch. Pharmaz. (Weinheim) 301 (1968) 672.
- 2 E. v. Angerer und W. Wiegrebe: ibidem im Druck.
- 3 A. Pictet und B. Athanasescu: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33 (1900) 2346.
- 4 M. P. Cava und A. Afzali: J. Org. Chem. 40 (1975) 1553.
- 5 P. Wiriyachitra und M. P. Cava: J. Org. Chem. 42 (1977) 2274.
- 6 W. Wiegrebe, H. Reinhart und J. Fricke: Pharm. Acta Helveticae 48 (1973) 420.

\* Eingegangen am 22. Mai 1978

\*\* Prof. Dr. W. Wiegrebe, Fachbereich Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, Postfach 397, D-8400 Regensburg 2

- 7 E. J. Corey, N. W. Gilman und B. E. Ganem: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 5616.  
 8 H. M. Stephan, G. Langer und W. Wiegerebe: Pharm. Acta Helvetiae 51 (1976) 164.  
 9 M. Shamma, A. S. Rothenberg, G. S. Jayatilake und S. F. Hussain: Heterocycles 5 (1976) 41.  
 10 M. Shamma, A. S. Rothenberg und S. F. Hussain: Heterocycles 6 (1977) 707.  
 11 M. Shamma, A. S. Rothenberg und G. S. Jayatilake: Tetrahedron 34 (1978) 635.

## Über $\epsilon$ -Mangandioxid\*

Pieter M. de Wolff, Jan W. Visser

Technische Hogeschool Delft, Laboratorium voor Technische Natuurkunde, Lorentzweg 1, Delft 8

Rudolf Giovanoli\*\* und Rudolf Brütsch

Laboratorium für Elektronenmikroskopie,

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

### Abstract

Authors have investigated electrolytically deposited massive  $\text{MnO}_2$ . Its main constituent is  $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$ , with the hexagonal unit cell  $a_0 = 2,80 \text{ \AA}$  and  $c_0 = 4,45 \text{ \AA}$ . Positions and intensities of arcs on the fiber- and powder patterns are in accordance with the structure as described in the literature, viz. a hexagonal close packing of  $\text{O}^{2-}$  ions with  $\text{Mn}^{4+}$  distributed statistically over 50% of the octahedral interstices; space group  $\text{C6/mmc-D}_{6h}^{14}$ . A diffuse equatorial reflection, which yields a very broad line  $d = 4,22 \text{ \AA}$  in the powder pattern, can be interpreted as the consequence of partial order in the Mn-distribution, viz. a strong anticorrelation between the occupation chances of the centres of octahedra sharing faces.

In the oriented aggregates deposited along the field and concentration gradients, the crystals occur as laths extended along an  $a$ -axis, so that there is a sharp texture with  $a$  as the texture axis. The smallest crystal dimension is along  $c$ .

### 1. Einleitung

Preisler und Freund haben 1975 und 1976 über eine dichte (massige statt pulverige) Ausbildungsform des elektrolytisch abgeschiedenen  $\text{MnO}_2$  berichtet [1,2]. Die kompakte Ausbildung erlaubte eine bessere Dichtebestimmung als das sonst übliche, äusserst feinteilige und wasserhaltige Produkt ( $D_{\text{gem}} = 4 \text{ g/cm}^3$ ). Auch Halbleitereigenschaften wurden beschrieben. Diese sind wichtig, weil  $\text{MnO}_2$  grosstechnisch für die Leclanché-Trockenbatterie Verwendung findet.

### 2. Experimentelles

Aus dem kompakten  $\text{MnO}_2$  wurden Stücke bekannter makroskopischer Orientierung herauspräpariert und auf einem Zählrohr-Goniometer in drei verschiedenen, definierten Richtungen im Rückstrahlverfahren mit  $\text{FeK}_\alpha$ -Strahlung geröntgt. Ferner dienten Aufnahmen mit Eisen- sowie Molybdänstrahlung auf einer Zylinder-Kamera bei stillstehendem Präparat zur Aufklärung der Textur. Die Guinier-de Wolff-Kamera von Nonius, Typ I, lieferte Übersichtsdiagramme im Durchstrahlbereich bis  $\theta = 45^\circ$ . Vermittelt Raster-Elektronenmikroskopie konnten Spaltflächen des kompakten Materials beobachtet werden. Schliesslich diente die Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie zur morphologischen Charakterisierung des Materials und zum Sichtbarmachen der tatsächlichen, sehr kleinen Kristallite.

\* Eingegangen am 24. Mai 1978

\*\* Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. R. Giovanoli, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

### 3. Ergebnisse

Die in Abb. 1 wiedergegebenen Bruchflächen des  $\text{MnO}_2$  zeigen die Vorzugsorientierung entlang dem Gradienten des elektrischen Felds bzw. entlang dem Konzentrationsgradienten. Die Orientierung ist übrigens nicht ganz vollkommen: Stellenweise auftretende Störungen geben Anlass zum fächerförmigen Weiterwachsen.

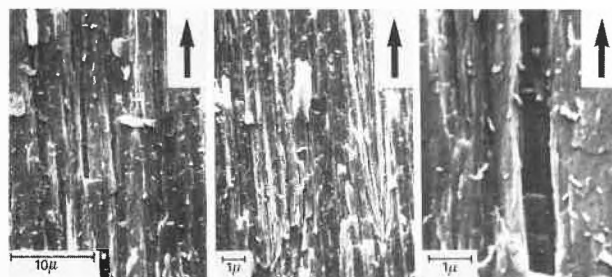


Abb. 1: Elektrolytisch gefälltes, kompaktes  $\text{MnO}_2$ . Ansicht von Bruchflächen. Aufnahme mit dem Raster-Elektronenmikroskop. Pfeil: Wachstumsrichtung.

Abb. 1b und 1c deuten, bei stärkerer Vergrösserung, die Abmessungen und Formen der tatsächlichen Kristallite an. Das Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop bestätigt den blättrigen Habitus und die extrem kleinen Abmessungen (Abb. 2).

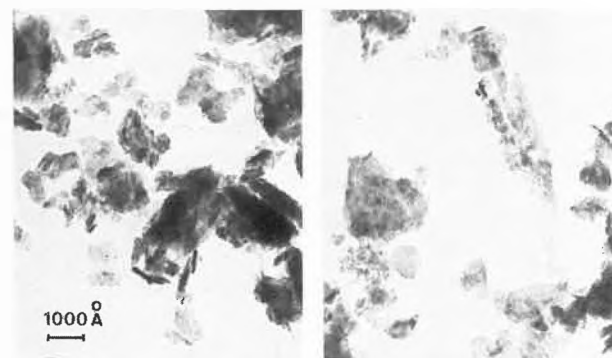


Abb. 2: Das Produkt von Abb. 1 bei sehr starker Vergrösserung im Durchstrahlungsmikroskop.

Die von F. Freund erhaltene d-Wert-Liste und die Texturaufnahmen auf der Zylinder-Kamera (Abb. 3) lassen

sich mit folgender Elementarzelle indizieren:

$a_0 = 2,80 \text{ \AA}$  (Lit.:  $2,786 \text{ \AA}$ ) Raumgruppe  $C6/mmc-D_{6h}^4$

$c_0 = 4,45 \text{ \AA}$  (Lit.:  $4,412 \text{ \AA}$ ) (hexagonal)

$z = 1$ ;  $D_{\text{ber}} = 4,8 \text{ g/cm}^3$  ( $D_{\text{gem}} = 4 \text{ g/cm}^3$ )

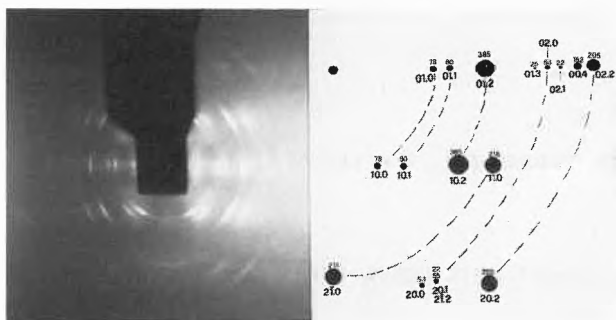


Abb. 3: Aufnahme eines Stücks der Substanz von Abb. 1 mittels Molybdänstrahlung in einer Zylinder-Kamera. Stillstehendes Präparat. Texturachse:  $[10.0]$ . Neben der Röntgenaufnahme eine schematische Indizierung eines Quadranten. Über den Reflexen ist  $F^2/p$  angegeben, ein für die Reflexintensität unter diesen Bedingungen massgeblicher Ausdruck.  $F$  ist der Strukturfaktor;  $p$  ist ein für diesen Fall geltender Multiplizitätsfaktor:  $p = 1$  für  $l = 0$ , sonst  $p = 2$ .

Die von Freund [1] angegebene Indizierung beruht demnach auf einer orthohexagonalen Pseudozelle, die wie folgt mit der hexagonalen zusammenhängt:

$$a_{0, \text{Freund}} = 4,85 \text{ \AA} = \sqrt{3} \cdot 2,80 \text{ \AA} = \sqrt{3} \cdot c_{0, \text{Freund}}$$

Die Reflexe 200 und 101 von  $F. \text{Freund}$  werden zu  $10.0_{\text{hex}}$ . Die  $c$ -Achse von  $F. \text{Freund}$  wird zu  $a_{\text{hex}}$ . Die  $a$ -Achse von  $F. \text{Freund}$  wird  $[11.0]_{\text{hex}}$ . Die  $b$ -Achse von  $F. \text{Freund}$  wird  $2 \cdot c_{\text{hex}}$ . Die Texturachse ist  $a_{\text{hex}}$ .

#### 4. Diskussion

Alle Befunde stimmen mit den für  $\epsilon\text{-MnO}_2$  bekannten Angaben überein [5–7]. Diese Modifikation kann strukturell wie folgt beschrieben werden: In einer hexagonalen dichten Packung von  $\text{O}^{2-}$  sind die Oktaederplätze statistisch verteilt zu 50% durch  $\text{Mn}^{4+}$  besetzt. Regelmässige Verteilung von 50% der Kationen über diese Plätze findet man u. a. im C6-Typ (z. B.  $\text{Mn}[\text{OH}]_2$ ) und in Ramsdellit. Beim C6-Typ sind ganze Oktaederschichten senkrecht zu  $c_{\text{hex}}$  abwechselnd mit  $\text{Mn}^{2+}$  gefüllt und leer. Beim Ramsdellit findet man innerhalb einer solchen Schicht Bänder von zwei Oktaedern Breite, die abwechselnd gefüllt und leer sind. In Richtung von  $c_{\text{hex}}$  wechseln noch immer volle und leere Oktaeder einander ab. Das letztere gilt auch noch streng beim  $\gamma\text{-MnO}_2$ , während hier in der Schichtebene statt Bänder auch Ketten vorkommen (Abb. 4).

Die strenge Abwechslung von vollen und leeren Oktaedern in der  $c_{\text{hex}}$ -Richtung wird dadurch erklärt, dass entsprechende Nachbaroktaeder eine Seitenfläche teilen statt – wie alle anderen Nachbarn – eine Kante. Wären beide gefüllt, so würde sich ein unwahrscheinlich kleiner Mn-Mn-Abstand ergeben.

Diese Betrachtung lässt vermuten, dass auch in  $\epsilon\text{-MnO}_2$

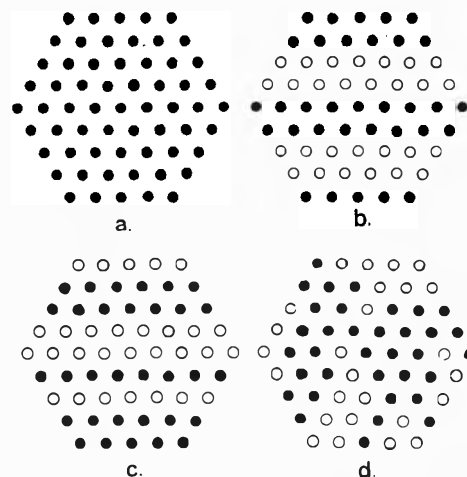


Abb. 4: Mittelpunkte der Oktaederlücken in einer hexagonal dichtesten Packung, projiziert entlang der hexagonalen Achse dieser Packung, so dass immer zwei Mittelpunkte mit  $z = 1/4$  bzw.  $z = 3/4$  zusammenfallen.

● : mit Mn besetzt für  $z = 1/4$ , leer für  $z = 3/4$   
○ : mit Mn besetzt für  $z = 3/4$ , leer für  $z = 1/4$

- $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , C6-Typ
- Ramsdellit
- $\gamma\text{-MnO}_2$
- $\epsilon\text{-MnO}_2$

ein hoher Grad von Ordnung in der  $c_{\text{hex}}$ -Richtung vorherrscht. Eine Kette von Oktaedern entlang  $c_{\text{hex}}$  soll wieder streng alternierend gefüllt sein mit der Periode  $c_{\text{hex}} = 4,45 \text{ \AA}$ . Im Mn-Gerüst hat die entsprechende Kette also ganz gefüllte Positionen in diesem Abstand, statt halb gefüllte Position im halben Abstand wie bei völligem Chaos; nur die Anordnung in der Schicht ist regellos (Abb. 4d).

Eine klare Andeutung für eine solche teilweise Ordnung finden wir im diffusen Äquator-Reflex bei ca.  $4,22 \text{ \AA}$ . Es handelt sich gar nicht um eine Debye-Scherrer-Linie, sondern um ein diffuses Gebilde im reziproken Raum. Wie das genau aussieht, könnte man mit Einkristall-Aufnahmen feststellen. Obwohl solche Aufnahmen nicht vorliegen, so kann man doch aus der Texturaufnahme eine gute Übereinstimmung ersehen mit dem obigen Modell von  $\epsilon\text{-MnO}_2$ .

- dieses Modell erzeugt im reziproken Raum diffuse Ebenen  $l = 1, 3, 5, \dots$ , von denen die erste,  $l = 1$ , in Betracht kommt als Erklärung für « $d = 4,22$ »;
- auf der Faser-Aufnahme gibt diese Ebene Anlass zu einem Strich mit nur schwacher Krümmung, wie auch wahrgenommen;
- das Profil dieses Faser-Reflexes auf dem Äquator wäre asymmetrisch, mit dem Schwerpunkt bei einem  $d$ -Wert etwas unterhalb  $4,45 \text{ \AA}$ . Diese letzte Aussage stimmt mit dem gefundenen « $d = 4,22 \text{ \AA}$ » überein;
- Die Asymmetrie wird nicht wahrgenommen; jedoch kann man aus den normalen Reflexen schliessen, dass die Abmessung der Kristalle in der  $c$ -Richtung so klein ist, dass die daraus folgende zusätzliche Verbreiterung solche Einzelheiten des Profils unsichtbar

- macht. (Man beachte z.B. die stark zunehmende Breite der Reflex 10.  $l$  mit zunehmendem  $l$ , wie auch die starke Kleinwinkelstreuung entlang dem Äquator);
- diese zusätzliche Verbreiterung erklärt auch, dass die Spuren der diffusen Ebenen  $l = 3, 5, \dots$ , welche sowieso schon viel schwächer sind als für  $l = 1$ , nicht wahrgenommen werden.

Bei der elektrolytischen Abscheidung entsteht somit als erstes Produkt  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>. Damit ist hinterher zugleich erhellt worden, weshalb wir bei der näheren Untersuchung der homogenen Keimbildung von  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> nach Glemser [8] als erstes Produkt kugelige Produkte fanden, aus denen kleine Nadeln herausspriessen [9]. Der ursprüngliche Keim bestand aus  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>, und darum herum lagerten sich Plättchen derselben Modifikation, solange die Übersättigung um den Keim hoch genug war. Das isolierte Produkt jedoch bestand zum grössten Teil aus feinen  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>-Nadeln.

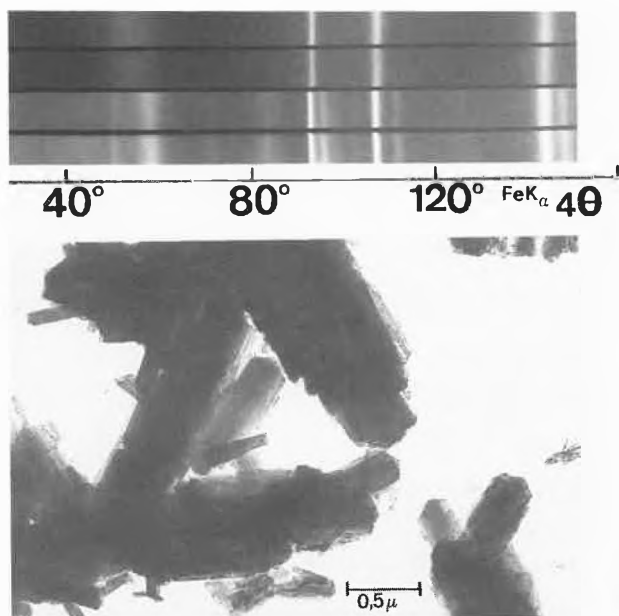


Abb. 5:  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> («FEMD-P» Hoechst, Werk Knapsack) und seine Produkte nach Kochen am Rückfluss

- a) Ausgangsprodukt, Röntgendiagramm:  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>
- b) Nach 1 Tag, 95°C, 2N-HNO<sub>3</sub>:  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>
- c) Nach 4 Tagen:  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>
- d) Nach 7 Tagen:  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>
- e) Produkt nach 7 Tagen; Bildung von Prismen des  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>

die wie eine Kristalldruse auf die zuerst gebildete Modifikation epitaktisch aufwachsen.

Beim Kochen des  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> in 2N HNO<sub>3</sub> am Rückfluss tritt in Tagen oder Wochen Umwandlung, via  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> in die unter diesen Bedingungen stabile Modifikation  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ein (Abb. 5). Unter den Bedingungen des elektrolytischen Abscheidens jedoch wird das metastabile erste Produkt dauernd von neuem MnO<sub>2</sub> überwachsen und hat daher keine Gelegenheit, um mehr als Spuren von  $\gamma$ - und  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> zu bilden.

Es bleibt übrig zu erklären, weshalb die analytische Zusammensetzung dieses  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> nie zu einer stöchiometrischen Formel MnO<sub>2</sub> führt: Wie beim  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ist ein Teil der O<sup>2-</sup>-Ionen durch OH<sup>-</sup>-Ionen ersetzt, und zur Ladungskompensation enthält das Gitter eine äquivalente Menge Mn<sup>3+</sup> – an Stelle von Mn<sup>4+</sup>-Ionen. Darüber hinaus enthält die Verbindung (wie alle solchen Oxide) an der Oberfläche chemisorbierte Wassermolekeln. Wie die Differenz zwischen gemessener und berechneter Dichte zeigt, machen diese beiden Effekte die Substanz spezifisch leichter.

#### Verdankungen

Die Autoren danken Frl. Ch. Coullery und Frl. E. Ettinger für die elektronenmikroskopischen Arbeiten, Herrn Dr. E. Preisler für die Untersuchungssubstanz und seine bereitwilligst zur Verfügung gestellten Unterlagen, sowie den Herren Prof. F. Freund, Dr. E. Preisler und Dr. P. Rüetschi für wertvolle Diskussionen. Schliesslich danken die Autoren Herrn F. Zweili (Labor für Raster-Elektronenmikroskopie, Geologisches Institut der Universität Bern) für die Abb. 1.

#### Literaturverzeichnis

- 1 F. Freund, E. Könen und E. Preisler: in: Manganese Dioxide Symposium, Vol. I. Cleveland 1975 (A. Kozawa & R. J. Brodd, Editors), p. 328.
- 2 E. Preisler: J. Appl. Electrochem. 6 (1976) 311.
- 3 P. M. de Wolff: Acta Cryst. 12 (1959) 341.
- 4 R. Giovanoli, R. Maurer und W. Feitknecht: Helv. Chim. Acta 50 (1967) 1072.
- 5 Ju. D. Kondrashev und A. Saslavskij: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Phys. 15 (1951) 179.
- 6 J. Brenet: Bull. Soc. franç. Minér. Crist. 77 (1951) 797, besonders pp. 807ff.
- 7 Structure Reports for 1951, Vol. 15, p. 186f. Editor: A. J. C. Wilson. Utrecht 1957.
- 8 O. Glemser: Ber. dtische. chem. Ges. 72 (1939) 1879.
- 9 R. Giovanoli, W. Feitknecht und P. Georges: Chimia 30 (1976) 268.

# Vortragsreferate

## Basler Chemische Gesellschaft

19. Januar 1978

Dr. Heinz Nohe (BASF, 6700 Ludwigshafen/BRD)

### Technische Gesichtspunkte der Organischen Elektrochemie

Am Beispiel eigener Entwicklungsarbeiten wurde in dem Referat auf einige der wichtigsten Aspekte und typischen Probleme der O. E. hingewiesen. Gegenüber konventionellen Verfahren ergeben sich zwei zusätzliche Problemkreise:

1. Die elektroorganische Technologie ist noch im Entwicklungsstadium. Hinsichtlich der Elektrolysezellen und Zubehör handelt es sich um eine neuartige Verfahrenstechnik, die auch Zulieferfirmen vor neue Probleme stellt.

2. Eine grössere Anzahl Prozessparameter sind zu berücksichtigen und zwar zusätzlich neben den üblichen: Stromdichte; Elektrodenpotential; Elektrolytleitfähigkeit; geometriebedingter Zellwiderstand und damit Zellspannung; Konvektion des Elektrolyten an den Elektroden; Gestaltung der Elektrodenoberfläche sowie der Elektrolyträume.

Für ein optimales elektrochemisches Verfahren sind folgende konstruktive Merkmale, chemische Parameter und elektrische Grössen ausschlaggebend:

- Geeignete Elektrolysezellen  
apparativ einfach, betriebssicher; Verhältnis Elektrodenfläche: Zellvolumen = möglichst gross
- geringer geometrischer Zellwiderstand  
einheitliches Elektrodenpotential über die gesamte Elektrodenoberfläche und alle Elektroden einer Zelle
- Geeignete Elektroden  
lange Lebensdauer, hohe Aktivität
- Geeignete Diaphragmen (bei geteilten Zellen)  
stabil, beständig, undurchlässig
- Geeignete Elektrolytsysteme  
gute Leitfähigkeit; wenig Komponenten, hohe Depolarisator-konzentration (für hohe Stromdichten und Raum-Zeit-Ausbeuten)
- Guter Stofftransport  
Konvektion
- Geeignete Reaktionsbedingungen  
z. B. niedere Temperatur (Verhindern elektrochemischer oder chemischer Nebenreaktionen)
- Geeignetes Konstruktionsmaterial  
z. B. für Zelle, Leitungen, Apparate, Dichtungen etc.

### Elektrolysezelle

Die Konstruktion ist bedingt durch die o. a. Forderungen.

Diskutiert wurden die Vor- und Nachteile der beiden Zelltypen:

1. geteilt (das Diaphragma teilt Kathoden- und Anodenraum)
2. ungeteilt

einschliesslich der möglichen «zweidimensionalen» bzw. «dreidimensionalen» Elektroden.

*Filterpressen-Zellen* sind kompliziert, und Probleme können vor allem durch die vielen Dichtungen auftreten. Der Abstand Elektrode-Diaphragma beträgt mindestens 2 mm.

Die *Plattenstapelzelle* ist eine einfache und preiswerte Konstruktion ohne Dichtprobleme. Infolge des geringen Elektrodenabstands von mindestens 0,3 mm ist diese Zelle insbesondere für organische, schlecht leitende Elektrolyte geeignet.

Als *Konstruktionsmaterial* für die Zellenteile und Zubehör (Kreisläufe, Behälter) hat sich Kunststoff, insbesondere PE und PP, sowie Graphit bewährt.

### Elektroden

Ausschlaggebend für die Eignung von Elektroden ist ihre Akti-

vität und Lebensdauer. Störungen können eintreten durch: Korrosion/Erosion, Passivierung, Vergiftung.

Für *Kathoden* kommen nur solche Metalle in Frage, deren Wasserstoffüberspannung noch ausreichend negativ für die durchzuführende Reaktion ist. Bevorzugt wird man Blei, Nickel, Eisen oder Graphit als Kathodenmaterial wählen.

Bedingt durch die anodische Korrosion ist die Auswahl an Materialien für *Anoden* insbesondere im sauren Medium nicht besonders gross. Die Praxis ergab, dass für Hydrierungen nur edelmetallfreie Anoden einsetzbar sind, z. B. Bleidioxid/Blei- oder Bleidioxid/Titan-Anoden ohne Zwischenschicht aus Edelmetallen. Als Arbeitselektrode, z. B. bei anodischen Additionen, ist Graphit geeignet.

Je nach Störung kann durch Kurzschliessen (Umpolarisieren) der Elektroden und/oder die Verwendung org. Lösungsmittel die Aktivität der Elektrodenoberfläche erhalten werden.

### Diaphragmen

Die Verwendung von Ionenaustauschermembranen als Diaphragmen für organische Elektrosynthesen hat sich auch im technischen Massstab allgemein durchgesetzt. U. a. sind folgende Forderungen an die Membranen zu stellen: Hohe Selektivität, hohe elektrische Leitfähigkeit, gute mechanische und chemische Stabilität, Undurchlässigkeit für organische Lösungsmittel.

### Elektrolyte

Selbstverständlich sollten die Elektrolyte eine hohe Leitfähigkeit haben. Ferner ist eine hohe Depolarisator-konzentration anzustreben.

Durch den Zusatz organischer Co-Lösungsmittel zum *Katholyten* ergeben sich Vorteile:

1. höhere Löslichkeit und damit eine höhere Depolarisator-konzentration mit all ihren Vorteilen hinsichtlich Reaktionsverlauf und Aufarbeitung.
2. Verminderung oder Verlangsamung des Passivierungsvorgangs an der Kathode. Als *Anolyt* wird meistens verdünnte Schwefelsäure verwendet.

### Konvektion

Es erwies sich in der Technik, dass das Durchpumpen des Elektrolyten durch die Zelle in Verbindung mit der prozessbedingten Gasentwicklung während der Elektrolyse zur Erzielung einer optimalen Konvektion ausreicht.

### Betriebssicherheit von Elektrolyseeinheiten

Leckagen bei Elektrolysezellen führen zu Kurzschlüssen und Streuströmen durch Produktbrücken. Dadurch auftretende Erhitzungen und Verschmorungen können Ursachen für Brände sein. Wird darauf geachtet und werden geeignete Massnahmen getroffen, so sind Elektrolysezellen so betriebssicher wie andere Reaktoren auch.

### Zusammenfassung

Die technische Durchführung organisch-elektrochemischer Synthesen wird beherrscht und optimale betriebssichere Elektrolysezellen sind vorhanden. Bei einem Vergleich von elektrochemischen und konventionellen Verfahren sind immer die Gesamtaspekte ausschlaggebend, und es genügt nicht, nur die Synthesestufe bzw. die Reaktoren zu vergleichen.

Kurzfristig erfolgversprechend scheinen Prozesse zu sein für bestimmte Fein- und Spezialchemikalien, die sich auf anderem Wege gar nicht oder nicht wirtschaftlich oder nur durch umweltproblematische Verfahren herstellen lassen. Einige Beispiele hierfür sind die Verfahren, die bei BASF näher untersucht wurden bzw. teilweise technisch realisiert sind, wie z. B. Dihydrophthal-säure, Hexahydrocarbazol,  $\alpha$ -Methyldihydroindol, Pinakol, o-Aminobenzylalkohol, Acetylendicarbonsäure, Propiolsäure, Sebacin-säureester, 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran. Autoreferat

# Praxis, Technik

## Die Effizienz der Schicht-Chromatographie Anwendung dieser Grösse zur visuellen Beurteilung von Trennungen mit 20-cm- oder 10-cm-Platten



R. Delley,  
Ciba-Geigy AG, Basel



G. Székely\*

In der Praxis wird ein chromatographisches Trennverfahren selten anhand der in der Literatur beschriebenen Theorie beurteilt [1–3]. Dies liegt wohl daran, dass die herkömmlichen Bewertungsmethoden als zu aufwendig erscheinen. Wir verwenden seit einiger Zeit für die chromatographischen Methoden ein einfaches System von Begriffen [4, 5], welches sich zunehmender Beliebtheit erfreut. Das Begriffssystem soll bekannte Zusammenhänge transparenter machen und die Anwendung der Theorie fördern. Im folgenden wird die Anwendung dieser Begriffe auf die Schicht-Chromatographie (meistens Dünnschicht-Chromatographie genannt) beschrieben. Die Möglichkeit der visuellen Beurteilung wird besonders hervorgehoben. Anschliessend wird das aktuelle Problem der Verwendung von beschichteten Platten von 10-cm- oder 20-cm-Format diskutiert. Mit 10 respektive 20 cm bezeichnen wir die Plattenlänge in Fliessrichtung, die Breite der 10-cm-Platten kann 5, 10 oder 20 cm sein.

### Auflösung

Wir gehen aus von einem bereits als brauchbar zu wertenden Chromatogramm mit nahezu idealen Flecken. Wie gut 2 Substanzen getrennt sind, bewerten wir anhand der Auflösung, «Resolution» (Abb. 1):

$$\text{Auflösung} = \frac{\Delta L}{b} \quad (1)$$

\* R. Delley, Leiter der Stofftrennung. Dr. G. Székely, Leiter der Schicht-Chromatographie. Zentrale Analytik, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Die Auflösung ist das Verhältnis von Abstand  $\Delta L$  zu Fleckbreite  $b$ .

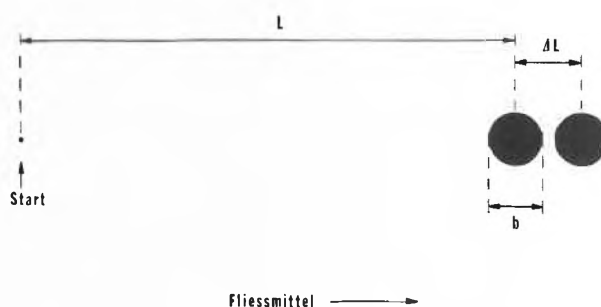


Abb. 1: Auswertung einer Bahn eines Schicht-Chromatogrammes zur Ermittlung von Effizienz, Selektivität und Auflösung. Wanderstrecke  $L$ , Wegunterschied  $\Delta L$  und Breite  $b$  der Substanzverteilung.

Gemäss Abb. 1 beziehen wir die Breite  $b$  auf den weniger weit gewanderten Fleck. In der Definition der IUPAC [6] wird die mittlere Breite der beiden Substanzen verwendet. Zur Vereinfachung der Formeln empfiehlt sich der Bezug auf den einen Fleck allein. Es ist kein Problem, auf der Platte den Abstand der Substanzen – von Schwerpunkt zu Schwerpunkt – zu messen. Hingegen ist noch zu präzisieren, wie man die Breite  $b$  definiert und wie man sie messen kann.

### Verbreiterung in der Schicht-Chromatographie

Nach dem Auftragen auf die Schicht nimmt die Substanz einen gewissen Raum ein. Beim chromatographischen Prozess vergrössert sich dieser Raum infolge der Diffusion, der Substanzfleck wird beim Durchwandern der Schicht grösser\*\*. Im Idealfall ist die Substanz im Fleck entsprechend der Gauss-Funktion in Längs- und Querrichtung verteilt. Eine Verteilung wird üblicherweise durch die Viertelbreite  $\sigma$  (in der Statistik Standardabweichung genannt) charakterisiert. Für die Theorie der Chromatographie ist die Breite  $b$  der Verteilung naheliegender,  $b$  wird auch Basisbreite genannt und ist gleich  $4\sigma$ . Von besonderer Bedeutung ist, dass bei einer Gauss-Kurve der Abstand zwischen den beiden Flankenpunkten, die sich in einem Achtel der Maximalhöhe befinden, praktisch der Breite  $b$  dieser Verteilung entspricht. (Dieser Abstand ist um 2%

\*\* Bei Vorliegen eines Gradienten kann unter Umständen der Fleck vorübergehend kleiner werden.

größer als  $b$ ). Üblicherweise wird der Abstand in der halben Höhe des Maximums gemessen und durch Berücksichtigung eines Faktors auf die Breite der Verteilung geschlossen. Je mehr die Substanzverteilung im Fleck jedoch von der Gauss-Kurve abweicht, desto mehr täuscht dieser so gefundene Wert eine zu kleine Breite vor [7]. Bessere Übereinstimmung mit der durch die Methoden der Statistik aus der realen Verteilung zu ermittelnden Breite erhält man im allgemeinen aus der Messung des Abstandes in  $1/8$  der Höhe des Konzentrationsmaximums.

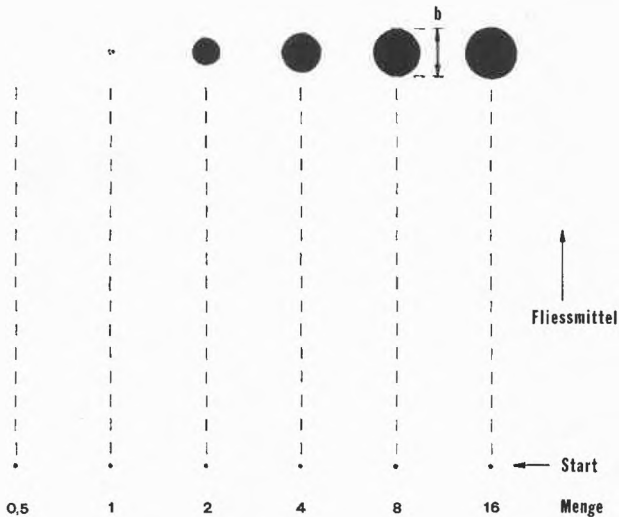


Abb. 2: Messung der Breite  $b$  der Substanzverteilung beim 8fachen der Nachweisgrenze. Von links nach rechts ist jeweils die doppelte Menge der vorangehenden Bahn aufgetragen.

Diese Zusammenhänge lassen sich für die visuelle Beurteilung von Chromatogrammen ausnutzen, dazu tragen wir auf benachbarten Bahnen eines Schicht-Chromatogrammes Substanz in zunehmender Menge auf (Abb. 2). Von einer gewissen Menge an, Nachweisgrenze genannt, wird der Fleck sichtbar. Während die Breite  $b$  der Substanzverteilung im Idealfall gleich bleibt, wird der sichtbare Fleck mit zunehmender Sub-

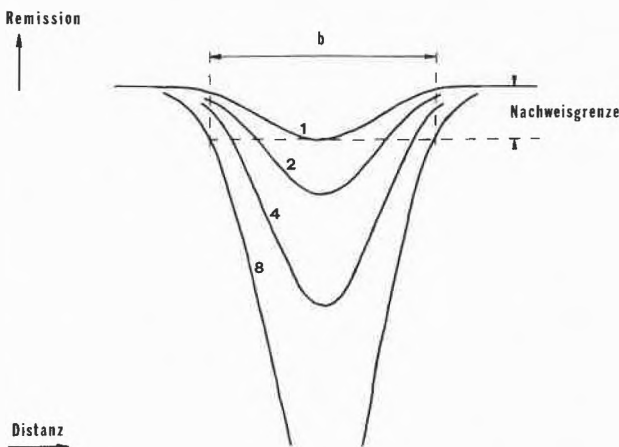


Abb. 3: Remissionskurven im Bereich des Fleckes bei der Nachweisgrenze (1) und beim 2-, 4- und 8fachen dieser Menge.

stanzmenge größer. Aus der Messung des Fleckdurchmessers in Laufrichtung bei der 8fachen Menge der Nachweisgrenze geht direkt  $b$  hervor. Zur Begründung stellen wir uns die Remissionskurven der Konzentrationsreihe übereinander gelegt vor (Abb. 3). Beim Erreichen der Nachweisgrenze bemerkt das Auge einen Unterschied in der Remission. Mit der 8fachen Menge befindet sich dieser als Rand des Fleckes erkennbare Ort gerade an den Stellen in der Flanke, wo wir die Breite der Verteilung durch Messung des Abstandes feststellen können. Dies ist unabhängig vom Verlauf der Remissionskurve. Zu einer Substanzverteilung nach Gauss gehört nämlich eine Remissionskurve, welche nach der Substanzmenge-Remissions-Beziehung von Kubelka-Munk verzerrt ist. Wenn bei der «Nachweisgrenze» schon mehr als nur ein gerade erkennbarer Farb- oder Grauton vorliegt, ist der Abstand derjenigen Randstellen des Fleckes zu messen, an denen der gleiche Farb- oder Grauton wie bei dieser «Nachweisgrenze» herrscht.

Für die Ermittlung von  $b$  durch Auswertung von Remissionskurven kann ein der Abb. 3 entsprechendes Vorgehen empfohlen werden: Feststellen des Minimums der Remission einer kleinen bekannten Menge und Messung des Abstandes der Flankenpunkte mit gleicher Remission bei einer vielfachen Menge. Misst man die Größe des Fleckes nicht beim 8fachen der Nachweisgrenze, sondern beim  $z$ -fachen, so ist der Fleckdurchmesser durch den Faktor  $\sqrt{\ln z}$  zu dividieren, um  $b$  zu erhalten\*.

Wir sind also in der Lage, auf einfache Art die Breite  $b$  eines Fleckes mit dem Massstab oder mit der Messlupe zu messen. Es ist noch zu bedenken, dass die Substanz schon beim Auftragen auf einen gewissen Raum verteilt wird. Aus der Statistik ist bekannt, dass sich die Breiten unabhängiger Verteilungen nach Pythagoras addieren. Zur Breite  $b_0$  des Fleckes beim Start addiert sich die Verbreiterung  $b_c$  des chromatographischen Prozesses nach der Gleichung:

$$b^2 = b_0^2 + b_c^2 \tag{2}$$

oder nach Abb. 4. In der Schicht-Chromatographie wird manchmal vor der Chromatographie der Fleck in Laufrichtung auf eine kleinere Breite konzentriert.

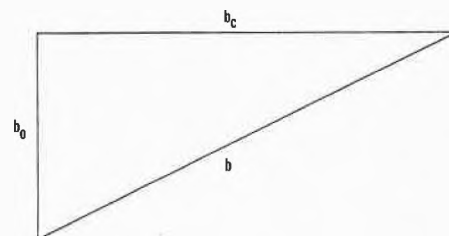


Abb. 4: Additionsgesetz. Die Breite  $b_0$  der Substanzverteilung beim Start und die Verbreiterung  $b_c$ , die durch den chromatographischen Prozess hervorgerufen wird, addieren sich mit einem Winkel von  $90^\circ$  und ergeben als Hypotenuse die resultierende Breite  $b$  der Substanzverteilung.

\* Der Faktor leitet sich aus dem Abstand (in Einheiten von  $b$ ) der 2 Flankenpunkte der Gauss-Verteilung in  $1/z$  der Maximalhöhe ab.

In der Formel und in der Skizze bedeutet  $b_0$  die Breite bei Beginn der eigentlichen Chromatographie. Bei der Ermittlung der Breite nach Abb. 2 muss so aufgetragen werden, dass unabhängig von der aufgetragenen Menge  $b_0$  gleich bleibt. In der üblichen Technik der Schicht-Chromatographie ist  $b_0$ , im Gegensatz zu Abb. 4, oft in der gleichen Grössenordnung wie  $b$ .

### Effizienz der Schicht-Chromatographie

Der Wirkungsgrad der chromatographischen Methode kann schon an einem Fleck erkannt werden. Je besser das Verhältnis von durchwanderter Strecke zur Breite der Substanzverteilung des Flecks ist, desto besser ist unser Chromatogramm. Damit kommen wir zum Begriff der Effizienz als Verhältnis von Wanderstrecke der Substanz zur Breite der Verteilung (vgl. Abb. 1).

$$E = \frac{L}{b} \quad (3)$$

Zur Berechnung der Effizienz verwenden wir die Breite  $b$ , wie sie als Resultat der ganzen analytischen Prozedur einschliesslich Auftragung vorliegt. Wenn die Breite  $b_0$  des Flecks vor der Chromatographie schon relativ gross ist, hat die eigentliche Verbreiterung  $b_c$  infolge des chromatographischen Prozesses geringere Bedeutung. Dies trifft für viele Aufgabenstellungen in der Praxis leider zu.

Die Effizienz ist für jede chromatographische Methode einfach zu definieren und erlaubt transparente Vergleiche zwischen Methoden [4]. Die Messanweisung der Gleichung (3) für die Effizienz der Schicht-Chromatographie ist unabhängig davon, ob die Substanz in gleichmässiger oder beschleunigter Bewegung vom Start zum Ort des Flecks gelangte. Wenn hingegen die Substanz am Ende der Trennstrecke eluiert und an einem Detektor vorbeigeführt wird (Elutionstechnik), ist nur bei gleichbleibender Wanderungsgeschwindigkeit die Zeit vom Start bis zum Peak proportional zur Trennstrecke  $L$ .

Es besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Effizienz und theoretischer Bodenzahl  $n$  (und Bodenhöhe  $h$ ):

$$n = 16 \cdot E^2 \quad h = \frac{L}{n} \quad (4)$$

Einer Effizienz von 10 entspricht eine Bodenzahl von 1600, einer Effizienz von 20 eine solche von 6400. Die Bodenzahl bringt wohl grosse Zahlenwerte, jedoch keinen Informationsgewinn gegenüber der Effizienz.

### Selektivität des Trennsystems

Wie gut unser Trennsystem zwischen zwei Substanzen unterscheidet, ist durch das Verhältnis des Wegunterschiedes zum zurückgelegten Weg gegeben (vgl. Abb. 1).

$$S = \frac{\Delta L}{L} \quad (5)$$

Dies ist die Selektivität des Trennsystems. Durch feineres Kieselgel erhoffen wir uns eine Verbesserung der Effizienz der Chromatographie, wir erwarten aber keinen Einfluss auf die Selektivität. Die Auflösung ist nun einfach das Produkt von Effizienz und Selektivität:

$$\text{Auflösung} = E \cdot S \quad (6)$$

### Mitführung

Schichtchromatographie-Systeme mit steigendem Anteil eines geeigneten Zusatzes zum Fließmittel sind oft ähnlich, d. h. die Komponenten wandern immer weiter, ihre relative Verteilung zwischen mobiler Phase und stationärer Phase bleibt jedoch gleich. Als Mass für das Mitwandern der Substanz verwendet man in der Schicht-Chromatographie den  $R_f$ -Wert. Wir bezeichnen diese Grösse als Mitführung. Ist die Mitführung  $R = 1$ , so wird die Substanz mit dem Fließmittel voll mitgeführt; ist die Mitführung gleich Null, so bleibt die Substanz am Start. Die Selektivität des Trennsystems ist gleich dem relativen Unterschied der Mitführungen  $R_A, R_B$  der beiden Substanzen:  $S = (R_B - R_A)/R_A$ . Bezeichnen wir  $(1 - R)$  noch als Nichtmitführung, so ist die Verteilungszahl (oft als  $k$ -Wert bezeichnet) das Verhältnis von Nichtmitführung zu Mitführung:  $(1 - R)/R$ . Die Substanz verteilt sich zwischen stationärer Phase und mobiler Phase im Verhältnis von Nichtmitführung zu Mitführung. In der Schicht-Chromatographie muss genaugenommen wegen des Volumengradienten der beobachtete  $R_f$ -Wert oft noch korrigiert werden [1]. Ähnliche Chromatographie-Systeme lassen sich nun allgemein dadurch definieren, dass bei geänderten Chromatographiebedingungen wohl die Mitführung  $R$  ändert, hingegen die relative Verteilung konstant bleibt.

### Relativer Unterschied der Verteilungskoeffizienten

Der relative Verteilungskoeffizient  $\alpha$  von 2 Substanzen A und B ist gleich dem Verhältnis der Verteilungszahlen und ist durch die folgende Gleichung gegeben.

$$\alpha = \frac{1 - R_A}{R_A} \cdot \frac{R_B}{1 - R_B} \quad R_A < R_B \quad (7)$$

Die Korrektur wegen des Volumengradienten der Schicht-Chromatographie kann für benachbarte Flecke im interessierenden Bereich vernachlässigt werden.

Mit  $\alpha$  lässt sich die Selektivität für ähnliche Systeme in 2 Faktoren aufspalten. Weil  $(1 - R_A) \cdot R_B - R_A \cdot (1 - R_B) = R_B - R_A$  ist, erhält man durch Umformung:

$$S = (\alpha - 1) \cdot (1 - R_B) \quad (8)$$

Der erste Faktor  $\alpha - 1$  stellt den relativen Unterschied der Verteilungskoeffizienten dar, der zweite Faktor ist die Nichtmitführung. Für die Elutionstechnik lässt sich eine äquivalente Gleichung ableiten [5], diese bezieht sich jedoch auf die zeitliche Selektivität (relativer Unterschied in den Retentionszeiten von A und B). Gleichung (8) trifft hingegen für die örtliche Selektivität zu (relativer Abstand in einem gewissen Zeitpunkt). Durch Zusammenzug der Gleichungen (6) und (8) erhalten wir:

$$\text{Auflösung} = E \cdot (\alpha - 1) \cdot (1 - R_B) \quad (9)$$

Die Auflösung ist proportional der Effizienz, dem relativen Unterschied der Verteilung und der Nichtmitführung. Durch Auswahl unter ähnlichen Trennsy-

stemem lässt sich bei gegebenem  $\alpha$  auch die Nichtmitführung beeinflussen.

Wandern die zu trennenden Substanzen in der Nähe der Fließmittelfront, so ist die Mitführung nahezu 1. In Gleichung (8) wird  $(1 - R)$  gleich Null und somit verschwindet die Selektivität. Selbst wenn wir mit hoher Effizienz chromatographieren und die Substanzen unterschiedliche Verteilung zeigen, wird unsere Auflösung mangels Nichtmitführung gleich Null, das System als Ganzes ist nicht selektiv. Beim anderen Extrem sehr kleiner Mitführung, wo  $R$  gegen Null strebt, haben wir wohl die höchstmögliche Selektivität  $S = \alpha - 1$ . Hingegen ist die Effizienz schlecht, da wir beim Auftragen schon eine gewisse Fleckbreite erzeugen und unsere Substanz fast nicht wandert. Zwischen diesen Extremen befindet sich ein Optimum der Auflösung. Das Optimum in der Mitführung ist problemspezifisch und muss experimentell ermittelt werden.

Neben der theoretischen Bodenzahl besteht noch der Begriff der effektiven Bodenzahl. In unserer Betrachtungsweise entspricht er einer Mischung von Effizienz und Mitführung. Weil der Begriff die weitgehend substanzunabhängige chromatographische Eigenschaft der Platte mit der substanz- und fließmittelabhängigen Mitführung kombiniert und weil er keine neuen Einsichten vermittelt, können wir ihn für unsere Betrachtungsweise übergehen. Die Anwendung der Begriffe Auflösung und Effizienz dient im Industrielaboratorium dazu, den Überblick zu gewinnen. In vielen Fällen genügt schon eine Schätzung des Wertes, um ein sicheres Urteil über das weitere Vorgehen zu fällen, eine Messung der Werte auf Promille genau wird selten von Nutzen sein.

#### Das neue Plattenformat

Seit etwa 3 Jahren sind mit feinkörnigem Kieselgel beschichtete HPTLC-Fertigplatten kommerziell erhältlich. Diese «High Performance»-Qualität unterscheidet sich von den 20-cm-Fertigplatten durch folgende Merkmale [8]:

- Die Plattenlänge ist kleiner, 10 cm anstelle von 20 cm.
- Die Schicht ist etwas dünner, 0,15 mm anstelle von 0,25 mm.
- Die Korngröße ist feiner und die Korngrößenverteilung ist enger.

Da die Realisierung des für die eigentliche HPTLC-Technik notwendigen Zusammenwirkens von «wesentlich verbesserten Dosiermethoden mit drastisch reduziertem Auftragsvolumen, instrumenteller Phasenzufuhr, leistungsstarker Datenerfassung und Datenverarbeitung» auf Schwierigkeiten stösst, begannen Chemiker – entgegen den Empfehlungen der Hersteller [9] – die kleineren 10-cm-HPTLC-Fertigplatten mit der bisherigen Arbeitstechnik der Schicht-Chromatographie zu verwenden: d. h. mit  $\mu\text{l}$  Auftrags-Volumen, mit  $\mu\text{g}$ -Auftrags-Menge. Dieses Vorgehen geschieht im Hinblick auf eine häufige Problemstellung der Schicht-Chromatographie: den Nachweis von Nebenkomponenten mit linearer Entwicklungstechnik und mit visueller Auswertung. Das Auftrags-Volumen kann in diesem Fall nur so weit reduziert werden, als die relative Nachweisgrenze für Nebenkomponenten nicht verschlechtert wird.

Wir stellten uns die Frage, ob die Verwendung der teureren HPTLC-Fertigplatten unter diesen Umständen sinnvoll ist. Weil die 10-cm-HPTLC-Fertigplatte von

vornherein schon wegen des kleineren Formats Vorteile wie Handlichkeit, kürzere Trennzeit, geringeren Lösungsmittelverbrauch versprach, wurde die Fragestellung auch auf geteilte Fertigplatten ausgedehnt. Unter diesen verstehen wir 10-cm-Fertigplatten, welche wir durch Teilung von 20-cm-Fertigplatten gewinnen.

Tabelle 1: Effizienz der Schicht-Chromatographie einiger Substanzpaare auf grossen und kleinen Platten

Nr.	Kieselgel-Fertigplatte	Mitführung unkorrigiert		Effizienz		Nachweisgrenze $\mu\text{g}$ pro Fleck	
		A	B	A	B	A	B
1	20 cm	0,24	0,30	7,5	9,9	0,8	0,8
	10 cm geteilt	0,22	0,27	7,3	9,2	0,16	0,16
	10 cm HPTLC	0,19	0,24	6,0	7,7	0,16	0,16
2	20 cm	0,31	0,42	6,1	8,4	0,1	0,1
	10 cm geteilt	0,30	0,40	6,0	8,2	0,02	0,02
	10 cm HPTLC	0,34	0,46	6,4	9,1	0,02	0,02
3	20 cm	0,34	0,39	8,9	10,1	0,2	0,2
	10 cm geteilt	0,37	0,42	9,1	9,8	0,04	0,04
	10 cm HPTLC	0,38	0,43	9,5	10,8	0,04	0,04
4	20 cm	0,33	0,41	10,1	12,1	0,8	0,8
	10 cm geteilt	0,33	0,42	9,0	11,1	0,16	0,16
	10 cm HPTLC	0,50	0,61	12,1	14,1	0,16	0,16
5	20 cm	0,36	0,61	13,2	15,0	0,006	0,002
	10 cm geteilt	0,35	0,61	12,8	14,6	0,001	0,0006
	10 cm HPTLC	0,39	0,63	13,5	15,5	0,001	0,0006

Tabelle 2: Versuchsbedingungen zu den Resultaten von Tabelle 1

<i>Verwendete Platten:</i>	20 cm	Kieselgel-Fertigplatte Merck (Art. 5715)
	10 cm geteilt	Teilung obiger Platte (Art. 5715)
	10 cm HPTLC	HPTLC-Platte Merck (Art. 5628)
<i>Auftragsvolumen:</i>	Auf die 20-cm-Platten wurden jeweils $5 \mu\text{l}$ , auf die 10-cm-Platten jeweils $1 \mu\text{l}$ von Lösungen steigender Konzentration der Substanzen A und B aufgetragen.	
<i>Laufstrecke:</i>	Das Fließmittel durchlief bei den 20-cm-Platten jeweils 140 mm, bei den 10-cm-Platten jeweils 80 mm.	
<i>Substanzen A und B, Lösungsmittel zum Auftragen; Fließmittel; Nachweis:</i>		
1:	Atraton®, Prometon® in Aceton Toluol-Aceton (85 + 15) Fluoreszenzlösung UV 254	
2:	2-Naphtol, 1-Naphtol in Methanol Dichlormethan Diazoechtrot B	
3:	Arabinose, Fucose in Wasser Butanol-Essigsäure-Wasser (80 + 20 + 20) 1-Naphtol/Schwefelsäure	
4:	Phtalsäuredimethylester, Phtalsäurediäthylester in Hexan Petroleumbenzin (40–60°) – Äther-Eisessig (70 + 30 + 1) Fluoreszenzlösung UV 254	
5:	Tinopal TAS®, Tinopal RBS® in Aceton-Wasser Butanol-konz. Ammoniak (85 + 15) Fluoreszenz UV 366	

### Vergleichende Untersuchung

In verschiedenen Laboratorien wurden zahlreiche Versuche jeweils auf 3 verschiedenen Kieselgel-Fertigplatten durchgeführt: auf einer käuflichen 20-cm-Fertigplatte, auf einer durch Teilung dieser Platte erhaltenen 10-cm-Fertigplatte gleicher Schichtqualität und auf einer 10-cm-HPTLC-Fertigplatte. Auf die 20-cm-Platte wurden in der Regel  $5 \mu\text{l}$ , auf die 10-cm-Platte  $1 \mu\text{l}$  appliziert. In der Tabelle 1 werden Beispiele von Messwerten mit *Merck*-Platten gegeben, in der Tabelle 2 sind die dazugehörigen Versuchsbedingungen vermerkt. Die Breite der Substanzverteilung wurde, wie oben beschrieben, jeweils bei der 8fachen Menge der Nachweisgrenze festgestellt. Die in der Tabelle 1 aufgeführten Werte für die Effizienz lassen sich auf etwa  $\pm 0,7$  reproduzieren; sie bestätigen den visuellen Eindruck über die Qualität der Trennungen. Die Effizienz ist jeweils beim weniger weit gewanderten Fleck A kleiner. Der Bezug auf diesen Fleck nach Abb. 1 ist also diesbezüglich realistisch; die übliche Bildung eines Mittelwertes für 2 Substanzen bringt nicht viel mehr Information.

In Beispiel Nr. 4 ist  $b_0$  zu Beginn der Chromatographie so klein (ein apolares Lösungsmittel ist zum Auftragen möglich), dass die Effizienz im wesentlichen durch den chromatographischen Prozess allein bedingt ist. In diesem Fall tritt auch die erwartete Verbesserung der Effizienz bei der 10-cm-HPTLC-Platte in einem bescheidenen Ausmass ein. In Beispiel 5 verkleinert die  $\beta$ -Front des Fließmittels den ursprünglich breiten Startfleck; so wird auf allen Platten eine hohe Effizienz erreicht. In den Beispielen 1–3 ist  $b_0$  schon in der Grössenordnung von  $b$ . HPTLC-Platten trennen nur dann merklich besser als die gewohnten Platten, wenn es gelingt, die Startbreite  $b_0$  durch ausgeklügeltes Auftragen ausserordentlich klein zu halten.

Die absolute Nachweisgrenze ist auf den kleinen HPTLC-Platten, aber auch auf den geteilten 10-cm-Platten ca. 5mal tiefer als auf den grossen 20-cm-Platten. Die tiefere absolute Nachweisgrenze lässt sich durch kleinere Flecken erklären. Auf die 10-cm-Platten wurde ein kleineres Volumen appliziert und die Trennstrecke war kürzer. Vom analytischen Gesichtspunkt aus spielt die absolute Nachweisgrenze jedoch meistens eine untergeordnete Rolle. Wichtiger ist die relative Nachweisgrenze, d.h. der Anteil an Nebenkomponente bezogen auf die Hauptkomponente. Diesbezüglich bringen die kleinen 10-cm-Platten keine Verbesserung. Was man nämlich mit der absoluten Nachweisgrenze gewinnt, verliert man wieder durch die kleinere Auftragsmenge.

### Das wirtschaftlichere Format

Bei Verkleinerung des Formats auf 10 cm sind bedeutende Einsparungen möglich. Das 10-cm-Format ist wirtschaftlicher, weil es weniger Lösungsmittel und

weniger Laborplatz beansprucht. Die Handlichkeit der dazu passenden kleinen Doppeltrog-Trennkammer von *Camag* ist sehr positiv zu bewerten.

Schicht-chromatographische Trennungen lassen sich in der Regel von den ursprünglichen 20-cm-Platten auf die kleinen 10-cm-Platten ohne Schwierigkeiten übertragen. Das Fließmittel muss nur selten angepasst werden. Die relative Nachweisgrenze ist ebensogut. Die Effizienz ist bei den 10-cm- und 20-cm-Fertigplatten vergleichbar. Die HP-Qualität mit dem feinkörnigen Material zeigt bei der beschriebenen Arbeitsweise gegenüber den geteilten 10-cm-Platten nur selten Vorteile. Eine kleine Kieselgel-Fertigplatte in HP-Qualität ist zur Zeit teurer als eine grosse  $20 \times 20$ -cm-Fertigplatte, die Mehrarbeit zur Teilung der 20-cm-Platten lohnt sich daher. Man ritzt die Rückseite der 20-cm-Fertigplatten mit einem Glasschneider und bricht sie anschliessend in  $10 \times 20$ -cm- bzw.  $10 \times 10$ -cm-Stücke. In unseren Labors werden immer mehr geteilte Platten verwendet, deshalb wurde für diesen Zweck ein spezielles Schneidegerät entwickelt. Es besteht aus einem Diamant-Schneider, welcher federnd in einen Metallblock eingelassen wurde. Der Block gleitet auf zwei Rundstäben, welche für eine präzise Führung des Diamant-Schneiders sorgen.

### Dank

Die Autoren danken Dr. J. Brünisholz, Dr. A. Di Teodoro, W. Heizler, Dr. A. Manzetti, Dr. A. Mechera, P. Petrin, Dr. D. Roulet und E. von Arx für analoge Vergleiche von Schicht-Chromatogrammen mit verschiedensten Substanzen.

### Literatur:

- 1 F. Geiss: Die Parameter der Dünnschichtchromatographie, Vieweg, Braunschweig 1972.
- 2 J. C. Giddings: Dynamics of Chromatography, M. Dekker N.Y. 1965.
- 3 E. Hefmann: Chromatography, Reinhold N.Y. 1975.
- 4 R. Delley: Chromatographia 9 (1976) 10.
- 5 R. Delley und K. Friedrich: Chromatographia 10 (1977) 593.
- 6 International Union of Pure and Applied Chemistry. Recommendations on nomenclature for chromatography 1973.
- 7 J. J. Kirkland, W. W. Yau, H. J. Stoklosa und C. H. Dilks: J. Chromatogr. Sci. 15 (1977) 303.
- 8 R. Kaiser (Herausgeber): Einführung in die Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie; Institut für Chromatographie, Bad Dürkheim 1976.
- 9 H. Halpaap und J. Rippahn: Kontakte (Merck) Heft Nr. 3 (1976) 16.



7. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie  
gleichzeitig mit der Internationalen Fachmesse für Oberflächenbehandlung,  
*Surface 78*

5. Schweizerisches Treffen für Chemie (Vortragsveranstaltung)

12. bis 16. September 1978 in Basel

## Images de la Chimie

Colloque international, Mulhouse 9–10 juin 1978

Die Untertitel für dieses vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) organisierte Symposium lauteten:

- «Bienfait ou nuisance?»
- «Menace ou promesse?»

«Chemie» ist als naturwissenschaftliche Disziplin die einzige, die sowohl den Begriff einer Wissenschaft als auch einer Industrie verkörpert. Von der Geologie, der Botanik, ja von der Physik lässt sich das nicht sagen. Man spricht von chemischer Industrie, aber eine «physikalische» Industrie gibt es im landläufigen Wortgebrauch nicht. Interessanterweise – oder entsprechenderweise – sind die Kontakte zwischen Wissenschaft und Industrie von altersher in der Chemie eng, mindestens in jenen Ländern, wo diese zu früher Blüte kam. Die Chemiker unter sich verstehen sich also gut; um so mehr hapert es aber am Verständnis des allgemeinen Publikums für deren Tun. Die fehlende Einsicht nahm in jüngster Zeit, im Zuge der Umweltschutzbewegung, mehr und mehr feindliche Züge an, die natürlich vor allem gegen die Industrie gerichtet sind.

Das Gespräch mit dem allgemeinen Publikum zu suchen, dem Laien ein objektives Bild von den Problemen der Chemie zu vermitteln – das war das Ziel der Mülhauser Tagung «Images de la Chimie». Dieses Ziel ist im ganzen erreicht worden.

Es war nicht die erste Tagung dieser Art. Die Organisatoren, an deren Spitze Prof. *J. Streith*, haben sich vom seinerzeitigen Zürcher Symposium «In der Debatte: Chemie» inspirieren lassen. (Hierüber siehe *CHIMIA* 30 (1976), 125–186.) Sie haben es verstanden, aus einigen damaligen Schwächen zu lernen. So ist vor allem dank der aktiven Beteiligung von Vertretern der Presse in den Diskussionspanels der Dialog mit dem Saalpublikum meist flüssig und ergiebig in Gang gekommen. Zu Beginn der Tagung war dieser «Dialog» allerdings weitgehend ein Gespräch unter Chemikerkollegen, und man fragte sich einmal mehr, ob das so schwer zu mobilisierende Zielpublikum derartiger Anlässe, d. h. eine breite Schicht von Nichtchemikern, wiederum fehle. Am besonders kritischen Anlass der Tagung, einer fast dreistündigen Abendveranstaltung über «Chimie et Ecologie», war dann aber alt und jung von der Strasse im vollbesetzten Saal mit dabei und debattierte ausgiebig. (Hierüber folgen weiter unten noch einige Bemerkungen.)

Wie am Zürcher Symposium wurde die Welt der Chemie nach verschiedenen Gesichtspunkten aufgegliedert:

- Ouverture. Problèmes généraux de la chimie
- Chimie et alimentation
- Chimie et santé
- Chimie et écologie
- Chimie, énergie et matériaux

Zu jedem Bereich informierten 3–6 Referenten in etwa viertelstündigen Kurzvorträgen über einzelne Aspekte. Sie bildeten das Panel, das anschliessend unter der Leitung von Vertretern der Presse Diskussionsvoten aus dem Saal entgegennahm. Der Besuch war an beiden Tagen und bei allen behandelten Themen gut (100–150 Personen, ca. 300 bei Chimie et écologie). Die Wortmeldungen erfolgten entweder schriftlich auf vorher ausgeteilten Frageblättern oder spontan mündlich.

### Ouverture. Problèmes généraux de la chimie

Die Begrüssungsansprachen hielten Prof. *J. Bénard*, Président du Comité National de la Chimie, Prof. *J. B. Donnet*, Président de l'Université de Haute Alsace, Prof. *G. Smets*, Président de l'IUPAC und Prof. *J. Streith*, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse. Unter den Kurzreferaten an den beiden

ersten Sitzungen sind ferner hervorzuheben eine originelle Betrachtung von Prof. *G. Ourisson*, Strasbourg, zur Frage «Qu'est-ce que la chimie?» und eine klare, untendenziöse Analyse des Wissenschaftsjournalisten *J. L. Lavallard* zum Problem «La chimie dans l'opinion publique».

*G. Ourisson* ging vom Gedankenspiel aus, was die Welt geworden wäre, wenn statt der heute ubiquitären Rolle der Chemie eine technologische Wissenschaft wie «la mécanique des fluides» seit 200 Jahren dominant geworden wäre. Die industrielle Welt sähe anders aus, die Umweltprobleme wären anders gelagert und so schwerwiegend, dass man Sehnsucht nach der Chemie und ihren einfacher lösbaren Problemen hätte!

*J. L. Lavallard* ging von der These aus, das breite Publikum interessiere sich nicht für Chemie. Er stützte sie auf die Ergebnisse einer weitangelegten Umfrage, wonach unsere Wissenschaft bei den Antworten tief unten rangiert. Als Gründe führte er an:

- Die Gunst des Publikums bei der Information durch die Massenmedien verlagert sich immer mehr von rationalen zu metaphysischen und parapsychologischen Fragestellungen.
- Die Sprache der Chemie ist unverständlich, weil sie ohne Formeln oder Ideogramme, ähnlich wie die Mathematik, nicht auskomme. Daher seien die Massenmedien, auch von Herausgeberseite, der Chemie ähnlich wie der Mathematik verschlossen.
- Neue Entdeckungen in der Chemie sind zu schwer zu erklären und zu verstehen.

An diesen beiden ersten Sitzungen wurde auch die Frage nach dem «Image» in andern Ländern als in Frankreich gestellt. Prof. *Streith* brief sich in der Antwort auf die Untersuchungen der betreffenden von Dr. *W. G. Stoll* geleiteten IUPAC-Kommission: Das Image ist überall ziemlich schlecht, mit der Ausnahme Ägyptens, wo speziell in der Landwirtschaft auf Grund der guten Erfahrungen mit Agrochemikalien ein besseres Bild vorherrsche.

### Chimie et alimentation

Diese von *M. Rouzé*, Wissenschaftsjournalist bei France-Culture präsierte Sitzung brachte folgende Beiträge:

*J. Flanzly*, Directeur de Recherches à l'Institut National de la Recherche Agronomique, Jouy-en-Josas über «La chimie des matières grasses dans l'alimentation»

*A. Genoni*, Nestlé Alimentana, Vevey, der in Vertretung von Prof. *L. Rey*, Conseiller scientifique von Nestlé, den angesagten Vortrag hielt «La chimie dans l'alimentation».

*A. Perroy*, Exploitant Agricole, Mulhouse, mit einem Votum als Praktiker in der Verwendung von Agrochemikalien.

*J. Flanzly* war einer der wenigen Referenten, die sich nicht an die von den Organisatoren ausgegebene Empfehlung hielten: laissez les termes techniques et les formules chimiques au vestiaire! Sein Vortrag brachte trotzdem viele Diskussionsfragen ein, so über die «Diätetik-Butter» gemäss australischem Rezept: Dem Futter werden einkapsulierte essentielle ungesättigte Fettsäuren zugesetzt, die der hydrogenisierenden Wirkung der Mikroorganismen im Rumen entgegen und unverändert in Milch und Butter gelangen. Frage aus dem Publikum: Warum gibt man die essentiellen Fettsäuren nicht direkt der fertigen Butter bei? Antwort: Aus konsumentenpsychologischen Gründen; man verlangt unmanipulierte Naturbutter (!).

*A. Flanzly* hat sich u. a. mit Geschick gegen übertriebene staatliche Forderungen betr. Toxizitätsunterlagen aus Tierversuchen gewandt: welcher Mensch trinkt schon täglich 800 Flaschen Coca-Cola während seines ganzen Lebens.

*A. Perroy* hat als agriculteur und gleichzeitig als hervorragender, enthusiastischer Redner die Teilnehmer mit unwiderstehlichem bon sens von der Bedeutung der Agrochemikalien in der modernen Landwirtschaft überzeugt.

Wiederum von einem Journalisten präsiert – *J. G. Samacoitz* von der Zeitung «L'Alsace» – war die Sitzung über

### Chimie et Santé

Die an die Referate anschliessende Diskussion verlief auch hier ohne die bei diesem Thema bei uns immer befürchtete Anheizung der Gemüter durch verzerrende Ideologen.

Prof. *F. Chapeville*, Paris, sang das Hohelied der Molekularbiologie und wies in seinem Vortrag über «Les leçons de la biologie moléculaire» auf die Leistungen der Chemie, z. B. auf die Gen-Synthese von *Khorana*, Schüler von den Chemikern *V. Prelog* und *A. Todd*. Auch *Pasteur* war Chemiker. *F. Chapeville* appellierte an die jungen Chemiestudenten: wählt das Arbeitsgebiet der Molekularbiologie!

Dr. *G. Deltour*, Directeur du Développement Médical et Scientifique, Roussel-Uclaf, präsentierte in inhaltlich gut dokumentierter und rhetorisch glänzender Weise das schon oftmals für das Publikum erläuterte Thema der Erfindung neuer Arzneimittel. Anhand historischer Beispiele wie z. B. der Steroidhormone und der Entwicklungskette Sulfamide → Diuretika → Antidiabetika schilderte er «l'épopée de la chimie», um schliesslich auch die Frage aufzuwerfen, warum heute die Innovation auf dem Heilmittelsektor zurückgeht.

Dr. *H. Pradal*, Paris, griff das Problem von der Seite der Gegner der Medikamentenflut auf. Laut Statistiken soll der Arzneimittelverbrauch in vielen Ländern zurückgehen. Beim Arzt und beim Publikum wachse eine gewisse Desillusion: bei der Suche nach dem Gleichgewicht zwischen Wirksamkeit und Nebenwirkungsrisiko neige der Konsument immer mehr zur Vermeidung möglicher Schädigungen. *Pradals* Eintreten für homöopathische Medikation und andere nichtschulmässige Therapien löste eine recht heftige Diskussion mit seinen Vorrednern aus.

Zum Abschluss dieser Sitzung, doch ohne direkten Zusammenhang zum Thema, setzte sich in sehr positiver Haltung, in der rednerischen Darstellung glänzend, ein belgischer Journalist mit den Aufgaben gegenüber dem Publikum auseinander (*P. Danblon*, Bruxelles). Er wandte sich gegen demagogische Tendenzen, gegen simplifizierende «Slogankultur» eines gewissen, leider nur zu erfolgreichen Journalismus.

### Chimie, énergie et matériaux

Diesem Thema war der Samstagmorgen gewidmet. Den Vorsitz und die Diskussionsleitung übernahmen *J. C. Achille*, Président de l'Union des Industries chimiques, und *A. Y. Portnoff*, Wissenschaftsjournalist bei «L'Usine Nouvelle». Im ersten einführenden Referat «Contributions de la recherche chimique à l'innovation technologique» gab Prof. *B. Timm*, Aufsichtsratsvorsitzender der BASF, Ludwigshafen, einen Überblick über die Leistungen der technischen Chemie vor allem anhand der Entwicklungen auf dem Gebiete der Kunststoffchemie. Als für die Zukunft besonders wichtiges Forschungsgebiet nannte er die Katalyse, wo aufgrund intensiver Grundlagenforschung eine immer mehr verfeinerte Selektivität anzustreben sei.

Mit den Energieproblemen, mit der Energiekrise und den von der Chemie zu erwartenden Beiträgen setzte sich Prof. *P. Hagenmüller*, Bordeaux, in glänzender Rede auseinander. Zur Eröffnung der Diskussion wies in einem kurzen Referat *A. Y. Portnoff* auf die Bedeutung der Korrosionsforschung.

Aus dem Publikum wurde bald auch die Atomenergie in die Diskussion geworfen. In sehr geschickter Weise hat *Portnoff* dieses «wochenlange Debatten erheischende Problem» aus der weiteren Diskussion ausgeschwenkt.

### Chimie et écologie

Die Freitagabendveranstaltung zu diesem «heissen» Thema ging in konstruktiver Weise über die Bühne. Den Vorsitz führte *J. L. Lutterbacher*, Redaktor der Zeitung *L'Alsace*. Zunächst wurde dem zahlreichen und sehr gemischten Publikum – viele junge Leute drängten sich – eine Diaschau über «La chimie et la lutte contre la pollution» vorgeführt. Die ganz aus der Sicht der chemischen Industrie gestaltete Darstellung wurde durchaus gut aufgenommen. Zahlreiche Kurzreferate aus Bereichen wie Botanik, Agrochemie, Analytik, Gesetzgebung wurden von Vertretern teils der Hochschulen und staatlicher Organisationen, teils von Industrie gegeben (unter letzteren Dr. *A. Futterknecht*, ROCHE Grenzach). Psychologisch wichtig für den Dialog zwischen Publikum und dem Panel von Spezialisten: das «Mouvement Ecologiste d'Alsace», d. h. eine kombattante politische Front, war durch einen massgebenden Delegierten im Panel vertreten.

Fragt man sich, warum das Thema der Pollution in so ruhiger, sachlicher Weise abgewickelt werden konnte, drängt sich als einer der Gründe das Verwurzelte sein der elsässischen Provinz in einer noch gesunden Landwirtschaft auf. Das zeigte sich immer wieder im Erfolg der «träfen», von bon sens getragenen Voten von *M. A. Perroy*, «exploitant agricole». Positiv wirkt sich auch die Tatsache aus, dass von Industrie aus sehr viel und erfolgreich unternommen worden ist, um den Problemen des Umweltschutzes beizukommen.

Das *Schlusswort* mit einem Überblick über das Kolloquium und Bemerkungen über die Zukunft der Chemie sprach Sir *Derek Barton*, Directeur de l'Institut de Chimie Organique des Substances Naturelles du CNRS, Gif-sur-Yvette. Der Erfolg der Tagung lässt es wünschenswert erscheinen, noch weitere derartige Veranstaltungen verschiedenorts in Frankreich und anderswo zu organisieren.

Dem Berichterstatter seien noch einige Anmerkungen gestattet. In Vorbesprechungen mit dem Organisator, Prof. *Streith*, wurde empfohlen, die erste Veranstaltung dieser Art – sie war vom CNRS in Paris angeregt – nicht in der Metropole, sondern in einer Provinzstadt (wie eben Mulhouse) abzuhalten. Mulhouse konnte auch den ehrenvollen Anspruch geltend machen, die erste und heute daher älteste Ecole de Chimie zu haben. In der Grossstadt hätten die «éléments contestataires» viel leichter den Ton angeben und damit den Erfolg und die Weiterführung des Dialogs gefährden können. Das «Colloque international de Mulhouse» liess einen freudig empfinden, wie falsch der Vers aus einem Theaterstück des Dixhuitième ist: «On ne vit qu'à Paris et l'on végète ailleurs».

Jean Druey

Es sei darauf hingewiesen, dass am 12. September 1978, 16.30 Uhr, in der Schweizer Mustermesse anlässlich der 7. ILMAC ein Podiumsgespräch «Die Chemie in Basels Gegenwart und Zukunft» stattfindet, das die Zielsetzung der Symposien in Zürich und Mülhausen fortsetzen will.

Redaktion

## 6. Internationales Makromolekulares Symposium

8. und 9. Juni 1978 in Interlaken

Im Oktober 1958 veranstaltete der Schweizerische Chemiker-Verband sein 1. Symposium über makromolekulare Stoffe\*. Der wissenschaftliche Initiator der Veranstaltung war Prof. *Heinrich Hopff*, der auch in allen nachfolgenden Symposien über das Ge-

\* 2. 1961, Zürich. 3. 1964, Zürich. 4. 1967, Brunnen. 5. 1974, Interlaken.

biet der Hochpolymeren immer wieder mitwirkte, auch bei den ersten Besprechungen für das 6. Symposium war er noch dabei. Diese Tagung war denn auch dem Gedenken Prof. Hopffs gewidmet, als Dank für seinen unentwegten Einsatz und für sein lebenswürdiges Wesen.

Der Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Dr. *Max Rutishauser* konnte gegen 200 Chemiker aus 7 Ländern in der Aula des Sekundarschulhauses in Interlaken begrüssen. Die wissenschaftliche Organisation lag, wie in den vorangehenden makromolekularen Symposien, in den Händen von Prof. Dr. *Hans*

*Batzer*, Basel. 17 Referenten ordneten ihre Vorträge dem Generalthema «Nachträgliche Modifizierung von Polymeren» unter. Jedem Vortrag folgte eine angeregte Diskussion. Leider fehlt uns der Raum, um alle Referate in der CHIMIA/Chemie Report zu publizieren. Einzelne werden aber in den folgenden Heften unsern Lesern zur Verfügung stehen.

Der Schweizerische Chemiker-Verband plant, die Reihe der makromolekularen Symposien in 3 Jahren weiterzuführen. *L.*

### Die Bodenkundliche Gesellschaft der Schweiz tagt an der ETH Zürich Klärschlamm als Phosphatquelle

Am Freitag, den 10. März führte die Bodenkundliche Gesellschaft der Schweiz, die den interdisziplinären Informationsaustausch über laufende Bodenforschungen fördert, an der ETH Zürich ihre wissenschaftliche Tagung 1978 durch. Ein ausgewogener Nährstoffhaushalt in den Böden hilft mit, Ausbeute und Qualität der Ernten zu steigern. Er wurde im Zusammenhang mit organischer Düngung besprochen. Ein Beitrag untersuchte die Düngewirkung der verschiedenen Phosphate, die Schlamm aus Kläranlagen reichlich enthält. Ein anderer Beitrag war der Dynamik von Stickstoffverbindungen in den Böden gewidmet, deren genaue Kenntnis eine optimale Düngung erlaubt, wodurch Gewässer erheblich weniger mit Nitraten belastet werden.

Wegen Umstrukturierungen in der Landwirtschaft liegen in Europa grössere Flächen Kulturland brach. Was sich als Folge im Boden und bei den Pflanzen ändert, kam nebst weiteren Themen ebenfalls an der Tagung zur Sprache. *PLK*

### Jetzt 26 strahlenkonservierte Lebensmittel zugelassen

Vor allem in den Entwicklungsländern verdirbt bis zu einem Drittel der Nahrungsmittel bei der Lagerung. Im Rahmen einer weltweiten Anstrengung befasst sich daher auch die Internationale Atomenergie-Organisation in Wien mit bessern Konservierungsverfahren. Zusammen mit den UNO-Organisationen für Ernährung und Landwirtschaft und der Weltgesundheitsorganisation führte sie vor kurzem in den Niederlanden eine internationale Tagung darüber durch, wie sich Lebensmittel mit radioaktiven Strahlen haltbarer machen lassen. Bereits heute ist dieses Verfahren in zahlreichen Staaten für 26 Arten von Nahrungsmitteln zugelassen, darunter für Kartoffeln, Zwiebeln, Getreide sowie für Fleisch und Fisch. Mit der Bestrahlung wird verhindert, dass Samen frühzeitig auskeimen, Schädlinge sich vermehren und Krankheiten übertragen werden. Freigegeben werden bestrahlte Esswaren nur dann, wenn Nährwert und Geniessbarkeit erhalten bleiben. *SVA*

### Wiederaufnahme des «Bleikammer»-Schwefelsäureprozesses

Das erste industrielle Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure, das Bleikammerverfahren, stammt noch aus dem achtzehnten Jahrhundert. Inzwischen ist es längst durch ein katalyti-

sches Verfahren – das sogenannte Kontaktverfahren – abgelöst worden.

Unser Bereich Umwelttechnik hat sich dieses alten Verfahrens erinnert und durch eine gänzliche Neuentwicklung einige dem Verfahren innewohnende wesentliche Vorteile herausgeholt. Moderne Kunststoffe haben die alten Bleikammern ersetzt; neue Instrumente ermöglichen einen automatisierten abgasfreien Betrieb.

Von grossem Interesse für den Umweltschutz ist die Tatsache, dass das neue Verfahren die Möglichkeit bietet, Schwefeldioxid aus Abgasen industrieller Betriebe oder aus thermischen Kraftwerken zu Schwefelsäure zu verarbeiten. Dies geschieht durch direkte Konversion oder – bei Schwefeldioxidkonzentration unter 1 Prozent – nach einer Anreicherung. Eine erste Produktionsanlage für Abgase einer Metallhütte mit nur 1 Prozent Schwefeldioxid soll im Herbst 1978 in der Bundesrepublik Deutschland ihren Betrieb aufnehmen. *Ciba-Geigy Zeitung*

### Dänische Verpackungsfolie mit überragenden Eigenschaften

Auf dem Gedanken beruhend, dass Sperrholz eine erheblich höhere Reissfestigkeit als Holz gleicher Dicke hat, entwickelte der dänische Kunststofftechniker *Ole-Bendt-Rasmussen* in jahrelanger Versuchstätigkeit seinen XF-Film, der erstmals in einer Anlage in Norwegen industriell hergestellt werden soll. Der Betriebsbeginn ist für August 1978 vorgesehen.

Es handelt sich bei dieser Neuheit um eine extrudierte und gereckte Folie hauptsächlich auf Polypropylengrundlage. Dank ihrer Eigenschaften ist sie damit vergleichbarem Material wegen ihrer ungewöhnlich hohen Reissfestigkeit überlegen. Sie kommt u. a. für Tragtüten in Frage, als Schrumpf- und Streckverpackungsmaterial für Paletten, für Persennige, als Wetterschutz, auch zum Verpacken von Bauholz, Salz, Zement oder Handelsdünger. Nach Angabe des Erfinders und Patentinhabers hat seine XF-Folie in einer Dicke von 0,075 mm hinsichtlich Rissbildung, Stoss- und Stichfestigkeit bessere Eigenschaften als eine Folie aus Hochdruckpolyäthylen von 0,2 mm Dicke.

Sie lässt sich warmverschweissen, wobei die Schweissnaht den übrigen Eigenschaften etwa gleichkommt. Trotz des höheren Produktionspreises stellt sich das Material infolge seines geringeren Gewichtes wesentlich billiger. Da die gleichen mechanischen Eigenschaften mit weniger Materialgewicht erzielt werden, und der Energieaufwand bei der Herstellung nur 30–40% des nächstgünstigen Materials beansprucht, entspricht die XF-Folie auch den Anforderungen des Umweltschutzes. Die Entwicklung der XF-Folie wurde vom Dänischen Industriellen Entwicklungsfonds finanziell gefördert.

Gegenwärtig werden die von der Thrige-Titan A/S Kopenhagen gebauten Maschinen von Thrige-Titan und dem Porsgrunn-Werk der Gränges Essem Plast A/S eingefahren. Für das Verfahren interessieren sich u. a. auch Reed Medway, Grossbritannien, St. Regis Paper Co, USA und Idemitsu Petrochemicals, Ltd., Japan. *Bi*

*Anschrift:* Ingeniørfirma Ole-Bendt Rasmussen, Topstykke 5–9, DK-3460 Birkerød

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1978

Der Preis im Betrag von Fr. 5000.– wird im Frühjahr 1979 für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der

#### *Chimie*

verliehen. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt, die bis spätestens am 1. November 1978 zusammen mit den entsprechenden veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten im Doppel an den Vorsitzenden der begutachtenden Kommission, Prof. Dr. *W. Simon*, Universitätstrasse 16, 8092 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 1978

Le prix, doté d'un montant de Sfr. 5000.– sera décerné au printemps 1979 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 1978 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, 8092 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*

## Chronik

### Gestorben



**Gerold Schwarzenbach  
zum Gedenken**

Am 20. Mai 1978 ist Prof. Dr. *Gerold Schwarzenbach*, langjähriger Vorsteher des Laboratoriums für anorganische Chemie der ETH

Zürich, in seinem 75. Lebensjahr infolge eines Herzversagens gestorben. Schwarzenbach war einer der bedeutendsten Chemiker der Schweiz. Seine wissenschaftlichen Arbeiten fanden ein weltweites Echo und sind in seltenem Masse fruchtbar geworden für zahlreiche Disziplinen der Naturwissenschaft.

Geboren am 15. März 1904, wuchs er in seinem Bürgerort Horgen ZH auf. Er studierte an der ETH Chemie und promovierte 1928 bei Prof. *W. D. Treadwell*. Nach einjährigem Forschungsaufenthalt in England wurde er Assistent bei Prof. *P. Karrer* am chemischen Institut der Universität Zürich. Bereits als 26-jähriger habilitierte er sich dort für das gesamte Gebiet der Chemie. In der Folge wurde Schwarzenbach zum Extraordinarius und 1947 zum Ordinarius für analytische Chemie ernannt. 1955 wurde er an die ETH berufen, wo er bis zu seinem Rücktritt im Jahre 1973 Vorsteher des Laboratoriums für anorganische Chemie war.

Als kompetenter Spezialist in zahlreichen Gebieten hat er originelle Beiträge für die Entwicklung der anorganischen, organischen, analytischen und physikalischen Chemie geleistet. Es ist sehr schwer vorstellbar, wie es Schwarzenbach möglich war, einen umfassenden Überblick über fast alle Bereiche der Chemie zu erarbeiten. Aus der Fülle seiner wissenschaftlichen Arbeiten soll hier vor allem auf seine Pionierarbeiten im Gebiet der Komplexchemie hingewiesen werden. Seine Studien über sogenannte Komplexone, darunter die heute bestbekannte Äthylendiamintetraessigsäure, zeigten spektakuläre Aspekte der Wechselwirkung zwischen Metallionen und Chelatliganden auf. Zunächst resultierte daraus eine ganz neue analytische Methode, die es erlaubte, auf elegante Weise Metalle volumetrisch zu bestimmen. Seine komplexchemische Grundlagenforschung war aber nicht nur für die Analytik interessant; sie erwies sich als überaus bedeutungsvoll für das Verständnis der Funktion von Metallen in biologischen Organismen und des Verhaltens in natürlichen Gewässern. Hohe nationale und internationale Ehrungen wurden Gerold Schwarzenbach zuteil. Erwähnt seien die Verleihung der *Talanta*-, *Torbern Bergman*-, *Paul Karrer*- und *Paracelsus*-Medaille, der *Marcel-Benoist*-Preis sowie die Ehrendoktorwürden der Universitäten Bern und Fribourg.

Auch als Lehrer hat Professor Schwarzenbach bedeutende Verdienste erworben. Es sei daran erinnert, dass er in den dreissiger Jahren als erster Dozent in der Schweiz die Bindungskonzepte von *Lewis* und *Pauling* konsequent in den Chemieunterricht einbaute. Das von Schwarzenbach erkannte und formulierte Selektivitätsprinzip im Verhalten von Metallionen und Liganden (Koordinationscharakteristik) nahm in seinen Vorlesungen eine zentrale Bedeutung ein – Jahre bevor in unerheblich modifizierter Form in der englisch-amerikanischen Literatur das «Konzept der harten und weichen Säuren und Basen» als wissenschaftliche Sensation gefeiert worden ist. Die von ihm an der ETH eingeführte moderne Praktikumsausbildung wurde wegweisend für entsprechende Reformen an zahlreichen Universitäten Europas. Charakteristisch für den Menschen Schwarzenbach war, dass er die Studenten bereits im ersten Studienjahr persönlich kannte, aufgrund seiner häufigen Präsenz in den grossen Laborsälen. Er war für Studenten und Mitarbeiter jederzeit erreichbar.

Es ist erstaunlich, wie oft Schwarzenbach mit wenig kostspieligen Versuchseinrichtungen wegweisende Entdeckungen machte. Dies war möglich, weil er ein stark ausgeprägtes Gespür für grundlegende Fragestellungen besass. Die bewusste Beschränkung auf das unbedingt Notwendige im Einsatz von materiellen Mitteln in seiner Forschertätigkeit stand aber auch im Einklang mit seinem persönlichen Lebensstil. Jedem Luxus abhold, war er geprägt durch hohes Verantwortungsbewusstsein gegenüber dem Mitmenschen und unserm Staat. So wurde Gerold Schwarzenbach, als echter Liberaler der im besten Sinne puritanisch zürcherischen Prägung, zu einem Grossen der Wissenschaft.

*Gerhard Geier*

## Veranstaltungen

### Inland

#### Ilmac/Surface – zwei verwandte Messen zur gleichen Zeit

Erstmals werden vom 12. bis 16. September 1978 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel zwei verwandte Branchenveranstaltungen, die *Ilmac 78*, 7. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatisierung in der Chemie, und die *Surface 78*, 5. Internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung, gleichzeitig durchgeführt. Rund 350 Aussteller werden an der Ilmac das Angebot von 650 Lieferwerken aus 15 Ländern präsentieren, während die Surface insgesamt 80 Aussteller mit 120 Lieferwerken aus 10 Ländern umfasst.

Die gleichzeitige Durchführung dieser beiden Messen erlaubt dem Besucher den persönlichen Kontakt mit bekannten und neuen Lieferanten von Rang und Namen aus zwei Fachgebieten mit bedeutenden Berührungspunkten.

Beide Messen werden von Fachtagungen wirkungsvoll ergänzt. Vom 12. bis 15. September findet das 5. Schweizerische Treffen für Chemie statt, zu dem über 2000 Fachleute erwartet werden. Es ist dies die 209. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen. Die Surface wird ihrerseits durch eine von der Schweizerischen Galvanotechnischen Gesellschaft (SGT) als 96. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion organisierte Fachtagung begleitet, die ebenfalls im Rahmen des Schweizerischen Treffens für Chemie durchgeführt wird.

Nähere Auskünfte über die beiden Messen und die Fachtagungen erteilt:

*Sekretariat Ilmac/Surface, c/o Schweizer Mustermesse, Postfach, CH-4021 Basel, Telefon 061/262020, Telex 62685 fairs ch.*

#### 3. Europäisches Seminar über Qualitätskontrolle in der Pharma- und Kosmetik-Industrie

28. bis 29. September 1978

Universität Zürich

Dieses Seminar wird organisiert durch die *Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung* und die *Sektion für Qualitätskontrolle in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie der EOQC*. Es handelt sich dabei um das dritte einer Reihe geplanter Seminare über Theorie und Praxis der Qualitätssicherung und integrierter Qualitätskontrolle in der Pharma- und Kosmetik-Industrie. Das Seminar ist als Workshop gedacht für Personen, die sich mit der Herstellung und der Qualitätssicherung in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie befassen.

Jedes der vorgesehenen Themen wird seit Mitte 1977 von je einer internationalen Arbeitsgruppe studiert. Die Ansichten und Schlussfolgerungen dieser Gruppen werden in einem Bericht zusammengefasst den Teilnehmern vor dem Seminar zu deren eigenen Vorbereitung abgegeben.

Die Berichte der Arbeitsgruppen werden am Seminar in Gruppensitzungen präsentiert und diskutiert. Damit jeder Teilnehmer bei zwei Themen mitwirken kann, werden die Gruppensitzungen in zwei aufeinanderfolgenden Serien durchgeführt.

Schlussfolgerungen aus den Gruppendiskussionen werden am zweiten Tag im Plenum diskutiert werden.

Das Programm umfasst folgende Themen:

- Wie soll die Genauigkeit von Testmethoden bewertet und sichergestellt werden?
- Wie soll den Anforderungen an die Kalibrierung der Messinstrumente entsprochen werden?
- Wie sollen Produktqualität und Qualitätssicherungs-System durch Selbstinspektion und Audits bewertet werden?
- Wie soll das Qualitäts-Niveau mit statistischen Methoden bestimmt werden?
- Wie soll die Qualitätssicherung von Zulieferungen durch Fest-

legen von technischen Lieferbedingungen verbessert werden?

Seminarsprachen:

Englisch, Französisch, Deutsch im Plenum (Simultanübersetzung)

Englisch, Französisch in den Gruppendiskussionen (Konsektivübersetzung)

Das Seminar ist verbunden mit einer Ausstellung analytischer und anderer Instrumente zur Qualitätskontrolle in der Pharma- und Kosmetik-Industrie.

Für weitere Einzelheiten, Seminarprogramme und Teilnahmeformulare wenden Sie sich bitte an:

*3. EOQC Pharma-Kosmetik-Seminar, Postfach 182, CH-4013 Basel, Telex 64294 ccb ch, Telefon 061/437007*

#### Reichhaltiges Fachtagungsprogramm an der Nuclex 78

Vom 3. bis 7. Oktober 1978 findet in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel die 5. Internationale Fachmesse für die kerntechnische Industrie, Nuclex 78, statt. Die einzige grosse Fachmesse der Welt auf diesem Gebiet wird wiederum von zahlreichen Fachtagungen und Spezialkolloquien begleitet sein.

Das soeben erschienene Vorprogramm bezeichnet vier Hauptthemen der Fachtagungen:

- Fortschrittliche Reaktorkonzepte: Schnelle Brüter und gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren
- Entsorgung von Kernkraftwerken
- Betriebserfahrungen mit Kernkraftwerken
- Umwelt und Sicherheit in der Kerntechnik

Vier Plenarsitzungen, die jede einzelne durch vier Spezialfachtagungen und eine Paneldiskussion ergänzt wird, erlauben eine breite und zugleich vertiefte Behandlung der vier genannten Hauptthemen.

An der Eröffnungssitzung am Vortag der Messe, Montag, den 2. Oktober, werden vier kompetente Sprecher aus der Bundesrepublik Deutschland, Frankreich, Grossbritannien und Iran zum Thema: «Kernenergie: Rolle und Aussichten im Rahmen der sich wandelnden Energiewirtschaftslage» referieren.

Weiter wird am Dienstag, 3. Oktober, unter der Leitung von Dr. J. Rognon, Bernische Kraftwerke AG, Bern, ein Spezialpanel über «Uranversorgung» durchgeführt.

Nähere Auskünfte über die Fachtagungen erteilt:

*Kongressdienst der Schweizer Mustermesse, Postfach, CH-4021 Basel, Telefon 061/262020, Telex 62685 fairs ch.*

#### 158. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft

5. bis 8. Oktober 1978

Brig

Detaillierte Auskünfte erteilt:

*SNG-Jahresvorstand 1978, Siegfried Escher, Belalpstrasse 2, CH-3900 Brig-Glis, Telefon 028/233958 und 233928.*

### Ausland

#### 5th International Symposium on Organosilicon Chemistry

14-18 August, 1978 Karlsruhe (Federal Republic of Germany)

The 5th International Symposium on Organosilicon Chemistry will take place from August 14 to 18, 1978, at Karlsruhe (Federal Republic of Germany). The following plenary lectures will be given:

*B. J. Aylett, London/G.B.:* "Recent Developments in Silyl-Transition Metal Chemistry"

*T. J. Barton, Ames, Iowa/USA:* "Reactive Intermediates in the Synthesis and Chemistry of Unsaturated Silacycles"

*L. Birkofer*, Düsseldorf/FRG: "Silicon as a Substituent and a Link of Heterocyclic Rings"

*W. Büchner*, Leverkusen/FRG: "Novel Aspects of Silicone Chemistry"

*R. Corriu*, Montpellier/France: "Mechanisms of Nucleophilic Substitution at Silicon. The Nature of the Driving Force of Stereochemistry"

*E. A. V. Ebsworth*, Edinburgh/G.B.: "Structures of Simple Molecular Silicon Compounds"

*E. Hengge*, Graz/Austria: "Cyclic Silanes"

*V. F. Mironov*, Moscow/USSR: "Silicon-containing Derivatives of Carbonic Acids"

*D. Seyferth*, Cambridge, Mass./USA: "Hyper-reactive Silacyclics: The Chemistry of Silacyclopropanes and Silacyclopropenes"

*G. Schott*, Rostock/GDR: "Substituent Effects in Organosilicon Chemistry"

*S. Yajima*, Ibaraki-ken/Japan: "Polycarbosilane Synthesized from Polydimethylsilane and its Application to Heat-resisting Inorganic Materials"

*C. L. Frye*, Midland, Michigan/USA: "Environmental Chemistry of Liquid Polydimethylsiloxanes"

The 2nd Circular with the detailed program and the final registration forms is now available and can be obtained from

*Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt/Main 90 (FRG).*

### Jahrestreffen der Verfahreningenieure 1978

27. bis 29. September 1978

Aachen

Das Tagungsprogramm kann angefordert werden bei:

*VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen GVC, Graf-Recke-Strasse 84, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1, Telefon 0211/6214257, Telex 08 586 525*

### Abwasserbiologischer Fortbildungskurs

9. bis 13. Oktober 1978

München

An der Bayerischen Landesanstalt für Wasserforschung in München findet zum Thema «Aktuelle Fragen zur Abwasserbehandlung und zum Gewässerschutz» ein abwasserbiologischer Fortbildungskurs statt.

Leitung: Prof. Dr. M. Ruf

Weitere Informationen:

*Bayrische Landesanstalt für Wasserforschung, Kaulbachstrasse 37, D-8000 München 22, Telefon 089/2180-2291.*

### Nuklearchemiker tagen in Lindau

16. bis 19. Oktober 1978

Lindau/Bodensee

Die diesjährige Tagung der Fachgruppe Nuklearchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) steht unter dem Zeichen eines internationalen Erfahrungsaustausches. Gemeinsam mit ihren Kollegen aus der Schweiz und Österreich werden die Mitglieder der Fachgruppe «Grundlagen und Anwendungen der Kern-, Radio- und Strahlenchemie» (Tagungsthema) diskutieren. *Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt/Main 90*

## Buchbesprechungen

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Tellur. Teil B; Lieferung 3: Verbindungen mit Brom, Jod, Schwefel und Selen. Komplexverbindungen. XXII + 183 Seiten. Redakteure: G. Hantke et al. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Gebunden DM 491,-.

Die Behandlung der Tellurhalogenide wird in diesem Band B3 mit den Bromid- und Jodidverbindungen abgeschlossen. Die Moleküle  $\text{TeBr}_4$  und  $\text{TeI}_4$  sowie Hexabromo- und Hexaiodotellurat(IV) nehmen in den beiden ersten Kapiteln einen breiten Raum ein. Gemischte Halogentellurate(IV) haben offenbar wegen ihrer interessanten stereochemischen Eigenschaften ein gewisses Interesse gefunden. Die beiden folgenden Kapitel «Tellur und Schwefel» sowie «Tellur und Selen» sind weniger umfangreich. Das System Te-Se ist physikalisch-chemisch sehr eingehend untersucht. Im vorliegenden Band werden die kristallographischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften abgehandelt. Die magnetischen, elektrischen und optischen Eigenschaften sollen in einem späteren Band, der das Element behandelt, beschrieben werden. Diese eher willkürliche Aufteilung wird die Literaturrecherche im System Te-Se nicht erleichtern. Abgeschlossen wird der Band B3 durch das Kapitel «Komplexverbindungen des Tellurs». Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verbindungsklassen dominieren hier Verbindungen der Oxydationsstufe  $\text{Te}^{2+}$ . Als Liganden treten Alkohole, Amine und Thioverbindungen auf. Die Literatur ist systematisch bis Ende 1973 ausgewertet, in einigen Fällen darüber hinaus. *H. U. Güdel*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Molybdän Ergänzungsband Teil A1, Technologie des Metalls. Redakteure: F. Benesovsky & K. Swars. 21 Fig. XIV + 207 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 503,-.

Seit der letzten Auflage (1934) hat sich die Nachfrage nach Molybdän enorm entwickelt. Neue grosstechnische Herstellungsverfahren wurden benötigt, und auch die Bereitstellung von reinen Ausgangsmaterialien wurde intensiv bearbeitet. Die grossen Anstrengungen sind in einer – vorwiegend in Patentschriften niedergelegten – Literatur enthalten, die im vorliegenden Band bis 1976 vollständig ausgewertet ist. *P. Schindler*

### Biochemie der Lebensmittel

Von N. A. M. Eskin, H. M. Henderson und R. J. Townsend. Übersetzt von G. und E. Rohns. XII + 230 Seiten. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1976. Kunststoffeinband DM 64,-.

Die Wissenschaft von den Lebensmitteln ist derart vielseitig, dass deren Gesamtdarstellung fast nur noch mit Handbüchern zu bewältigen ist. Ein Lehrbuch für Lebensmittelchemie läuft wiederum Gefahr, dieser Vielfalt die Tiefe der Darstellung einzelner Fachgebiete opfern zu müssen. Es ist daher zu begrüßen, wenn sich die Tendenz abzuzeichnen beginnt, Einzelgebiete der Lebensmittelchemie gesondert zu behandeln. Das Buch von Eskin darf in dieser Hinsicht als besonders gelungen beurteilt werden. Es beschreibt in einem ersten Teil die Bedeutung der Enzyme in der Lebensmittelindustrie, wobei neben den grundlegenden Aspekten namentlich deren kommerzielle Herstellung, aber auch die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten herkömmlicher und neuerer Art beschrieben werden. Ein weiteres Kapitel befasst sich mit den zahlreichen z. T. noch ungelösten Problemen, die der Reifung des Fleisches zugrundeliegen. Auch die biochemischen Veränderungen, welchen pflanzliche Lebensmittel von der Ernte bis zum Verzehr unterworfen sind, werden eingehend behandelt. Ein besonderer Abschnitt ist der enzymatischen Bräunung und ihrer Steuerung gewidmet, wobei auch die nichtenzymatische Bräunung ausführlich beschrieben wird. Das Schlusskapitel befasst sich mit der «Biodeterioration» von Lebensmitteln, d. h. dem Einfluss von Mikroorganismen im Sinne der Verderbnis. Ausführliche Literaturhinweise ergänzen die einzelnen Kapitel in wertvoller Weise. Das Buch ist sachlich kompetent geschrieben und liest sich flüssig. Es gehört in die Hand eines jeden Lebensmittelchemikers und -technologen. *E. Baumgartner*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Graphitrohr-Küvette HGA-500 für flammenlose Atomisierung

Dieser Neuerscheinung von *Perkin-Elmer* liegen ihre Vorgänger HGA-76 und 76B zugrunde. Der Küvettenenteil wurde in seinem Prinzip und den Dimensionen beibehalten, wobei die Masse der Kühlkörper etwas verkleinert wurden, um noch raschere Abkühlung nach der Atomisierung zu erreichen. Die Graphit-Kontaktstücke sind kräftiger geworden; sie werden weniger heiss und umschliessen das Rohr vollständiger als die frühere Ausführung. Der Rohrwechsel ist wesentlich erleichtert durch pneumatisches Öffnen und Schliessen; zudem gewährleistet die Pneumatik stets gleichbleibenden Schliessdruck und damit auch gleichbleibenden Kontaktwiderstand. Die Temperatursteuerung für die Atomisierung mit Maximal-Leistung hat sich bisher absolut bewährt und wurde ohne Änderung übernommen. Völlig neu ist das jetzt programmierbare, durch Mikrocomputer gesteuerte Netzgerät, welches – wie das Spektrophotometer 5000 – 6 Analysenprogramme im innern Speicher aufbewahren kann. Sie können entweder aus dem Arbeitsspeicher kopiert oder aus einer Magnetkarte geladen werden. Wie beim Spektrophotometer 5000 können die Programme aus dem innern Speicher in den Arbeitsspeicher abgerufen werden. Jedes Analysenprogramm kann bis zu 9 Schritte enthalten. Für jeden Schritt können folgende Parameter programmiert werden:

- die Temperatur zwischen 30°C und 3000°C
- die Aufheizzeit und die Verweilzeit, deren Summe zwischen 0 und 999 s liegen kann
- die innere Gasströmung zwischen 0 und 300 ml/min.
- die Art des Spülgases (Standard oder ein Alternativ-Gas)
- die Art des äusseren Schutzgases (gleich wie Spülgas oder Alternativ-Gas)
- Auslösung von Schreibfeder und Papieranschub
- Auslösung der Peak Read-Funktion des Spektrometers

Vollautomatische Mehrelement-Analyse in flammenloser Technik ist mit dem Spektrophotometer 5000, der HGA-500, Probenwechsler AS-1 mit Auto-Cal-Zubehör eine Realität. **Leserdienst 19**

### Microlab P

die erste programmierbare microprozessorgesteuerte Handpipette von *Hamilton*. In jedem Analysenlabor wird der Microlab



P den Aufwand an Zeit und Reagenzien erheblich verringern. Das Gerät lässt sich äusserst vielseitig einsetzen, so z. B. als:

- Mehrfachdispensor für wiederholtes Abgeben von gleich grossen Volumen
- Dispensor für Serienverdünnung
- Motorbürette für Mikrotitration
- Transferpipette für Routinearbeiten
- Einfach- und Mehrfach-Verdünnungsgerät für kleine Serien.

Sind die gewünschten Programme einmal in den Microprocessor eingegeben, so lassen sie sich x-mal repetieren. Zur Auslösung genügt ein Knopfdruck, der Schrittmotor steuert die Kolbenbewegungen der Spritze.

Der Microlab P arbeitet präzise, schnell und zuverlässig. Seine Genauigkeit bewegt sich über 99%.

Für die eigene Programmierung sind insgesamt 10 Speicher vorhanden, zusätzlich bestehen Möglichkeiten zur Programmierung im Herstellerwerk für fixe Programme nach individuellen Wünschen.

Doch ebenso bemerkenswert wie der technische Fortschritt im neuen Microlab P ist sein attraktiver Preis.

Verlangen Sie ausführliche Informationen oder eine Demonstration in Ihrem Labor. Bei der Hamilton-Vertretung Ihres Landes oder mit:

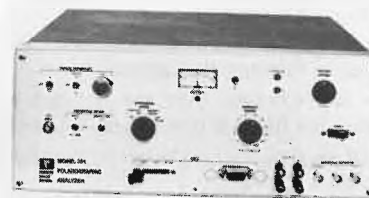
**Leserdienst 20**

### Polarographie in der Qualitätskontrolle

Princeton Applied Research bietet mit dem Modell 364 ein neues hochempfindliches Analysengerät an, dessen Preis nur noch

einen Bruchteil der bisher angebotenen Instrumente beträgt.

Das Modell 364 eignet sich, dank äusserst einfacher Bedienung, ausgezeichnet für die Verwendung in der industriellen Qualitätskontrolle, wo Änderungen der Betriebsparameter nicht notwendig oder sogar unerwünscht sind.



MODEL 364 POLAROGRAPHIC ANALYZER

Empfindlichkeit, Ausführung und Zubehör sind identisch mit dem weltweit bekannten Modell 174, ausser dass Tastrate, Modulationsamplitude und Ausgangsfilter fest eingestellt sind. **Leserdienst 21**

### Total-Datenbank jetzt auch auf Modcomp Computern

Total ist das weltweit verbreitetste Datenbanksystem, das von dem Systemhaus *Cincom* entwickelt wurde und durch ein Lizenzabkommen jetzt auch von *Modcomp* angeboten wird.

Total arbeitet unter MAX-III- oder MAX-IV-Betriebssystemen sowohl auf den Modellen Modcomp II und IV als auch auf der neuen *Classic*-Serie.

Total benutzt die Vorteile des logischen I/O-Systems und hat damit Zugriff auf die Standard-Modcomp-Speichermedien.

Die Total-Datenbank benutzt eine Netzwerk-Struktur im Gegensatz zu herkömmlichen, hierarchischen Strukturen. Die Netzwerk-Struktur ermöglicht die direkte Verknüpfung «Logischer Datengruppen» zueinander.

Diese Methode erlaubt durch direktes Verfolgen einer Anzahl logisch verwandter Datensätze eine Reduzierung der Zugriffszeit, da keine redundanten Vergleichsdaten benötigt werden.

Zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit benutzt Total zwei Arten von Files oder Datensätzen:

- Single Entry Datensätze
- Variable Entry Datensätze

Single Entry Datensätze werden gemäss einem vom Benutzer gesetzten Steuerfeld

organisiert, das eine Länge von 1–256 Byte haben kann.

Bei variablen Entry Datensätzen können diese von mehreren Steuerfeldern erreicht werden.

Total benutzt englische Schlüsselwörter zur Programmierung und kann an alle Anwenderprogramme, die auf einer höheren Programmiersprache geschrieben sind (FORTRAN, COBOL oder Assembler), durch Call-Aufrufe angebunden werden.

Das Total-Datenbanksystem wird auch als Multi-Task-Version geliefert (bei MAX-IV) und ermöglicht damit, dass eine einzige Total-Kopie mehrere Applications-Programme bedient.

Typische Anwendungen sind:

- Stücklistenverwaltung bei der Produktionsplanung
- Lagerverwaltung und Überwachung
- Einkauf und Rechnungswesen
- Auftragsbearbeitung
- medizinische Anwendungen, wie Patientenbank usw.

Total hat auf Modcomp-Anlagen eine Grösse von ca. 20 KByte.

Leserdienst 22

### Sorptionsmessungen Wetdry-Sorbostat

Das in Fachkreisen bekannte Feuchte-Zentrum Dr. K.G. Gröninger hat einen neuen Schritt zur Standardisierung hygrometrischer Messtechnik gemacht und stellt unter dem Namen *Wetdry-Sorbostat* Modell E eine betriebsmässige, preisgünstige Apparatur vor, welche die Aufnahme von Sorptionsisothermen standardisiert, vereinfacht und verkürzt. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass Luft- und Lösungsraum homogen gerührt werden und dass mit einer Batterie solcher handlichen Geräte bis zu acht vollständige Sorptionsisothermen in wenigen Tagen aufgenommen werden können. Der damit verbundene Arbeitsaufwand beträgt jedoch nur einen Bruchteil dieser Zeit.



Zu den Apparaturen gehören die Wetdry-Feuchte-Normale, welche standardmässig in kleinsten Abstufungen zwischen 0,040 und 0,990  $a_w$  (Wasseraktivität) erhältlich sind. Ihre garantierten Genauigkeiten betragen 0,001  $a_w$ .

Die Kenntnis von Sorptionsisothermen ist für die Optimierung der Verarbeitung, Haltbarkeit, Qualität, Lagerung und Verpackung hygroskopischer Güter notwendig.

Leserdienst 23

### ROYCO Partikelzählsysteme zur GMP-Konformen Überwachung hochreiner Luft-Aufbereitungssysteme

Die Überwachung der Wirksamkeit von Luft-Aufbereitungsinstallationen für hochreine Arbeitszonen in der Pharma- und Kosmetika-Fertigung ist nun auch Gegenstand behördlicher Anforderungen. *Royco* offeriert hierzu sowohl die erforderlichen Partikelzählsysteme als auch Konzepte zur Überwachung komplexer Anlagen sowie Messdaten-Erfassung.



Die in den vergangenen Jahren entstandenen Richtlinien für «Good Manufacturing Practice» (GMP) werden in mehreren Staaten auch durch Minimal-Anforderungen an die Erfassung der Wirksamkeit von Luft-Aufbereitungssysteme für hochreine Arbeitszonen ergänzt. Verschiedene Verfahren zur Prüfung auf Übereinstimmung mit den Vorschriften werden vorgegeben: Für die Evaluierung neuer Filter-Installationen; für die Prüfung auf Unversehrtheit bestehender Filter-Installationen; für die Prüfung auf Abwesenheit von Kreuz-Kontaminationen in den Arbeitszonen; für die Abluft-Qualität; usw. Es wird gefordert, auch Abfüllprozesse an den kritischen Stellen auf Luftpartikelgehalt zu überwachen. Je nach vorgeschriebenem Luftreinheitsgrad sind an mehreren Stellen verschieden grosse Prüfluftmengen zu entnehmen, mittels Lufttransportsystemen zu einem zentralen Partikelzählsystem zu führen und zu analysieren. Die Analysendaten müssen in geeigneten Protokollen festgehalten werden. Bei der Einrichtung hochreiner Arbeitszonen ist demzufolge auch die Überwachbarkeit der Systeme – sei es durch Abschluss eines Service-Vertrages als Minimal-Lösung oder durch Integration eines Partikel-Erfassungssystems als optimale Lösung – miteinzuplanen.

*Royco* hat hierzu nicht nur die geeigneten Partikelzähl- und Messgeräte, sondern auch Mehrventil-Scanner-Systeme für bis zu 10 getrennte Mess-Stellen, Computer-Elemente für die programmierbare Erfassung verschiedener Partikelgrößenklassen und Prüfluftmengen, Digitaldrucker zur Protokollierung der Messwerte und einen Stab von Fachleuten zur optimalen Planung und Betreuung der Prüfsysteme.

Leserdienst 25

### Mit Digiscan Messwerte preiswert erfassen

Das Digiscan-System, entwickelt und hergestellt von der Mess- & Systemtechnik GmbH in München, ermöglicht den Aufbau von kompakten und preiswerten Datenloggern für analoge Messwerte. Mehrere übersichtliche Funktionsblöcke können je nach Bedarf kombiniert werden.

Die Grundeinheit «Digiscan 10» ist ausgerüstet mit zehn Eingangskanälen, Quarz-Intervalltimer, Datendisplay und kann, ergänzt mit drei Erweiterungseinheiten «E», bis 100 Messwerte in 10 Sekunden – zyklisch erfassen, digitalisieren und zur weiteren Verarbeitung über den «Data-Output» an externe Geräte übermitteln. Verschiedene gebräuchliche Ausgabeschnittstellen und Formate werden bei Bedarf angeboten. Die zu messenden Signale können in den meisten Fällen direkt angeschlossen werden, da hochpräzise Differentialverstärker an den Kanaleingängen und ein Nachverstärker mit automatischer Bereichswahl für eine exakte Konditionierung sorgen, bevor sie dem sehr genauen und störstärkeren A/D-Wandler zugeführt werden.

Der «Digiscan 10-TH» und die Erweiterungseinheit «E-TH», eine Spezialausführung für die Erfassung von Thermoelementsignalen, sind mit besonderen thermosensitiven Steckern, einer Linearisierungsplatine und Kaltstellenkompensation ausgerüstet. Die automatische Bereichswahl umfasst zwei Bereiche. Linearisierungsplatinen können für alle gebräuchlichen Messfühler geliefert werden, und ein Analogausgang mit 1 mV/°C wird als Option angeboten.



Für den Einbau folgender Optionen steht ein eigenes Gehäuse zur Verfügung:

- Alphanumerischer Drucker «PR»
- Echtzeituhr mit Datum und Anzeige «C»
- spezielle «Data-Output» Platinen

Ein «Digiscan 10-PRC» z.B. bildet, je nach Bedarf mit Erweiterungseinheiten «E» ergänzt, einen kompletten Datenlogger für eine beliebige Anzahl von 1–100 Kanälen, welcher jeden Abfragezyklus mit Datum, Uhrzeit, Adressen und Messwerten ausdruckt.

Leserdienst 24

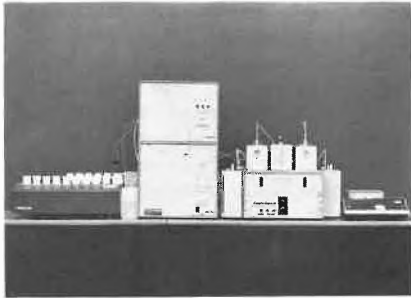
### Automatischer TOC-Analysator Liquitoc

Bei der Untersuchung von Trink-, Fluss- und Abwasser kommt dem TOC-Gehalt

(Total Organic Carbon) eine immer grössere Bedeutung zu. Der Kohlenstoffgehalt gibt als Summenparameter für die organischen Stoffe im Wasser eine wertvolle Ergänzung sowohl zu dem biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB, als auch zu dem chemischen Sauerstoffbedarf CSB.

Mit dem *Heræus* TOC-Analysator *Liquitoc* wird der organische Kohlenstoff TOC aus der Differenz von Gesamtkohlenstoff (TC) und anorganischem Kohlenstoff (TIC) berechnet. Die Verbrennung zur TC-Bestimmung erfolgt in reinem Sauerstoffstrom über Katalysatoren und erfasst damit auch schweroxidierbare organische Substanzen quantitativ. Der anorganische Kohlenstoff (TIC) wird durch Ansäuern des Wassers und damit Austreiben des  $\text{CO}_2$  bestimmt.

Das beim Verbrennen bzw. beim Ausgasen gebildete  $\text{CO}_2$  wird in nichtwässrigem Medium automatisch kontinuierlich erfasst. Die Kolorostat-Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxid hat infolge strenger Linearität der Eichkurven einen sehr gros-



sen dynamischen Messbereich von 0,5 bis 5000 mg C/l. Die grosse Probenmenge bis 5 ml lässt die Untersuchung schwebstoffhaltiger Proben zu. Eine Filtration ist nicht erforderlich.

Die Proben können automatisch aus Einzelbechern oder aus einer Bypass-Leitung in den TC- und in den TIC-Teil eingespritzt werden. An dem automatischen Titrator werden nach Beendigung der Analyse die Resultate in ml Titrierlösung angezeigt. Bei Verwendung eines automatischen Probenfördersystems sowie eines Datenerfassungs- und Verarbeitungssystems mit Rechner lässt sich die Anlage ohne Aufsicht vollautomatisch betreiben, und die Resultate werden in mg C/l ausgedruckt. So können pro Tag ca. 150 Proben automatisch untersucht werden.

Unterlagen erhalten Sie mit:

**Leserdienst 27**

### Neues, eigensicheres UV-Flammenüberwachungssystem Detactogyr®

Brenner im Dauerbetrieb und andere Brenner, die zeitweise mehr als 24 Stunden ununterbrochen in Betrieb sind, müssen mit eigensicheren Flammenüberwachungseinrichtungen gemäss DIN 4787 und 4788 und Vorschriften anderer Länder, überwacht

werden. Das Detactogyr-System erfüllt die Forderung nach Eigensicherheit wie folgt: Damit der Signalverstärker des Flammenwächters ein von der Flammenstrahlung ausgelöstes Signal eindeutig von einem durch Defekte vorgetäuschten Signal unterscheiden kann, wird der Strahlungseinfall auf die UV-empfindliche Röhre des Fühlers mittels einer rotierenden Drehblende 3 mal pro Sekunde unterbrochen.



Eigensicheres Flammenüberwachungssystem Detactogyr® von Landis & Gyr. Von links nach rechts: Elektronischer Flammenwächter LFE 50, UV-Fühler QRA 50 für die Montage am Brenner (mit Umlenkspiegel), UV-Fühler QRA 50 für die Montage auf einem Schauhrohr.

Die Flammenstrahlung löst somit einen periodisch unterbrochenen Fühlerstrom aus. Dieses Signal wird im Flammensignalverstärker in eine Rechteckspannung umgewandelt. Der Verstärker ist so ausgelegt, dass das Flammenrelais nur erregt und gehalten wird, wenn die Rechteckspannung regelmässig 3 mal pro Sekunde ihr Potential ändert. Bei jedem anderen Takt oder beim Ausbleiben der Potentialänderung fällt das Flammenrelais sofort ab. Schäden am Drehblendenantrieb oder das Selbstzünden der UV-Röhre infolge Alterung können daher kein Flammensignal vortäuschen. Auch bei der Auslegung des elektronischen Flammensignalverstärkers und seines Relais, wurden strengste Massstäbe hinsichtlich Eigensicherheit angelegt.

Die Eigenschaften des Detactogyr-Systems übertreffen teilweise die Anforderungen der Normen. Flammenwächter und Fühler werden praktisch in gleicher Weise mit der Steuerung für den Brenner zusammengeschaltet, wie Flammenwächter und Fühler nicht eigensicherer Systeme für intermittierend betriebene Brenner. Die Abmessungen der Geräte des Detactogyr-Systems sind zwangsläufig etwas grösser. Unverändert übernommen wurden aber die Befestigungselemente für den Fühler.

**Leserdienst 28**

### Oberschalige Analysenwaage

Die leichte Bedienbarkeit einer elektronischen Präzisionswaage hat die Mettler Instrumente AG jetzt auf den Analysenbereich übertragen: auflegen – ablesen auf 0,0001 g. Das neue vollelektronische Modell A 30 mit einem Windschutz aus Glas und Metall

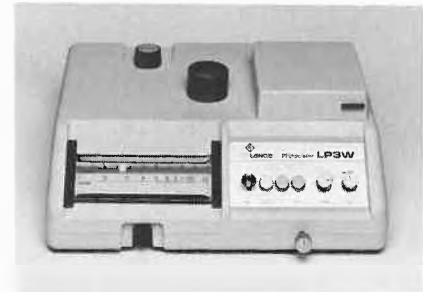


zeigt die Resultate digital in 13 mm hohen 7-Segment-Zahlen. Die letzte sichtbare Dezimale wird automatisch gerundet. Das einzige Bedienungselement ist eine Taste, welche auf Druck austariert, d.h. die Anzeige sofort auf Null stellt. Der Trierbereich (subtraktiv) ist identisch mit dem Wägebereich: 0 ... 30 g. Wer häufig mit der gleichen Tara arbeitet, kann den Trierbereich allerdings um ca. 30 g erhöhen. Die A 30 wird standardmässig mit einer Stillstandskontrolle ausgerüstet, und der Messzyklus lässt sich von aussen in vier Stufen verstellen, um auch an Wägeplätzen mit Vibrationen zuverlässige Messungen zu ermöglichen.

**Leserdienst 29**

### Neues Präzisions-Photometer für das Routinelabor

Die Firma Dr. Bruno Lange AG, Zürich, seit Jahrzehnten bekannt als Photometerhersteller, hat nach den bekannten Modellen «Universalkolorimeter» und «Laborphotometer W» nun das «Spektrallinienphotometer LP 3 W» speziell für das Routinelabor entwickelt.



Neues Präzisions-Photometer für das Industrie- und Wasserlabor

In diesem Gerät findet man alle Eigenschaften vereinigt, die ein derartiges Photometer für diese Einsatzbereiche auszeichnet. Empfindlichste Nachweise durch den Einsatz von Rechteckküvetten bis 50 mm Schichtdicke.

Durch den wahlweisen Einsatz eines Hg-Strahlers oder einer Wolframfadenlampe lassen sich Analysen im Spektralbereich von 254–1000 nm durchführen.

Neben anorganischen Wasserinhaltsstoffen können auch organische Wasserverunreinigungen bei 254 nm gemessen werden (Deutsche Einheitsverfahren C3).

Die Ergebnisse können in Extinktionswerten abgelesen werden. Für die direkte Konzentrationsmessung stehen auswechselbare Skalen zur Verfügung. Dadurch entfällt die nachträgliche Umrechnung der Extinktionswerte.

Wie bei allen anderen Dr. Lange Photometern steht auch zu diesem Gerät ein Handbuch mit zahlreichen Arbeitsvorschriften zur Verfügung.

Überraschen wird weiterhin der günstige Anschaffungspreis des LP 3 W-Photometers mit seinem weiten Anwendungsspektrum.

Für Routinebestimmungen, zur Spurenanalyse sämtlicher Metalle, empfindlichste Kesselspeisewasseruntersuchungen, für Öl-, Wasser- und Zuckerbestimmungen, ebenfalls zur laufenden Qualitätskontrolle kann das Photometer LP 3 W eingesetzt werden.

Leserdienst 30

### Varian stellt ein neues Atomabsorptions-Spektralphotometer mit Mikroprozessor vor

Zwei neue mikroprozessorgesteuerte Atomabsorptions-Spektralphotometer wurden von Varian auf den Markt gebracht.

Unter der Modellbezeichnung AA-775 weisen die leicht zu bedienenden Geräte die Echtzeit-Digital-Ergebnisverarbeitung in Extinktions- oder Konzentrationseinheiten sowie die digitale Signalverarbeitung in Integration, Peakhöhenmessung oder Peakflächenberechnung auf.

Eine optimale Kurvenberechnung ist durch Anwendung eines neuen Rational-Funktions-Algorithmuses gesichert. Die Möglichkeit, bis zu 5 Standards zur Eichung heranzuziehen, gestattet einen noch besseren Angleich an den wahren Kurvenverlauf.

Die Mittelwertbildung aus mehreren Einzelmessungen erleichtert die quantitative Auswertung. Die neuen AAS-Geräte von Varian erlauben die Anwendung der Standardadditionsmethode im Hinblick auf komplexe Matrices.

Mittelwert und Standardabweichung für bis zu 100 Ergebnisse können errechnet und angezeigt werden, womit statistische Angaben sofort ausgewertet werden können. Alle Ergebnisse können an der leicht lesbaren siebenstelligen Digitalanzeige abgelesen werden.

Die komplette alphanumerische Ergebnisausgabe an einen kompatiblen Drucker führt zur völligen Identifizierung von Statistiken, Ergebnissen, Eichwerten und Blindproben. Zur Standardausführung gehört ferner der einzigartige Lampenrevol-

ver von Varian mit vier Hohlkathodenlampen, der einen schnellen Lampenwechsel ermöglicht, sowie ein System für die Diagnose von Geräte- oder Bedienungsfehlern. Das vollautomatische Gaskontrollsystem wird vom Mikroprozessor gesteuert und erlaubt digitale Strömungsmessung, programmiertes Zünden und Abschalten sämtlicher Gasventile.

Die Zweistrahloptik des AA-775 verfügt über einen 0,33 m Czerny-Turner Monochromator. Vier Spalteinstellungen für die Flammen-AAS und drei für die Flammenlose-AAS gewährleisten den optimalen Einsatz dieser beiden Methoden.

Die beiden Modelle 775 AQ und 775 ABQ unterscheiden sich nur durch den im Modell 775 ABQ eingebauten simultanen Untergrundkompensator. Der Arbeitsbereich der elektronisch modulierten Deuteriumlampe liegt zwischen 185 und 420 nm.

Beide AA-775 Modelle sind für alle üblichen Flammen-Kombinationen verwendbar. Vollautomatischer Betrieb mit Eichung ist sowohl für die Flammen-AAS als auch für die Flammenlose-AAS möglich.

Der neue mikroprozessorgesteuerte Atomabsorptions-Spektralphotometer AA-775.

Leserdienst 31

### HYDRO-Alarmsystem

Beim Hydro-Alarmsystem der Wunderli Electronics AG handelt es sich um eine ganze Familie von verschiedenen Leckwarngeräten und Sensoren zur Signalisation von:

- auslaufenden Flüssigkeiten
- eindringenden Flüssigkeiten (z. B. Kanalisation)
- Erreichen eines max. oder min. Niveaus
- wenn es zu regnen beginnt

Aufgabe des Hydro-Alarmsystems ist es, Räume, Geräte oder Behälter zu schützen. Aber auch regenempfindliche Objekte können überwacht werden.

Gearbeitet wird nach zwei verschiedenen Systemen:

1) *Konduktiv*: Spricht auf alle elektrisch leitenden Flüssigkeiten an. An den 4 im Gehäuseboden dicht eingebauten V4A Stahlsensoren liegt eine Wechselspannung (9 Volt), welche durch die Flüssigkeit einen kleinen Strom fließen lässt, der dann den Alarm auslöst.

2) *Kapazitiv*: Spricht auf alle leitenden, aber auch auf nichtleitende Flüssigkeiten an. Ein Sensor, montiert im Gehäuse-Innern, überwacht den Zwischenraum von Auflage (Boden) zu Gerät-Unterseite. Der Sensor kommt mit der Flüssigkeit nicht in Berührung, sondern «tastet» durch den Gehäuseboden hindurch.

*Erfasst werden*: Wasser, Öl, Chemikalien, Milch, Alkohol, Regen, dünn- oder dickflüssige Medien.

Zur Alarmierung ist ein Starkstrom-Relais-Ausgang und/oder auch eine lautstarke, eingebaute Sirene verfügbar. Bei den Typen ohne Sirene zeigt eine LED Kontroll-Lampe den Schaltzustand an.

Die Montage ist sehr einfach, die Leckwarngeräte, resp. die Sensoren werden am tiefsten Punkt eines Raumes auf den Boden gestellt. Ein kleines Flüssigkeits-Niveau auf dem Boden genügt, um den Alarm auszulösen.

Die Leckwarngeräte sind entweder als Kompaktgeräte (Sensor-Elektronik-Relais-Sirene in einem Gehäuse), oder mit Externsensor (getrennt vom Alarmgerät bis zu 750 m) lieferbar. Auch lassen sich mehrere Sensoren an einem Alarmgerät betreiben.



Als Betriebsspannungen kommen alle Industrie-Normspannungen in Frage.

*Typische Anwendungen*: Heizungs-Anlagen, Archive, EDV-Anlagen, Museen, Gärtnereien, Dachfenster, Verpackungs-Anlagen, Chemikalien-Lagerräume, Lebensmittel-Lager, Keller (Kanalisationsrückstau), Teppich und Textillager, Telefonzentralen, Labors, Mess- und Prüfräume, Klima-Anlagen, Elektro-Verteiler, Transformatoren-Stationen, Pumpwerke, Kraftwerke, unterirdische Anlagen usw.

Leserdienst 32

### Neue Vertretung

#### Neu bei Scheco

Die Firma *Schellenbaum + Co. AG*, Winterthur (Scheco), hat ab sofort die Alleinvertretung der Firma *Hager + Elsässer (H+E)* für die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein übernommen.

H+E plant, baut und liefert Anlagen jeder Grösse zur Aufbereitung von Frischwasser, Industrieabwasser und wässriger Lösungen jeglicher Art und hat mit ihren Produkten in der Fachwelt grösste Beachtung gefunden. Zum Programm gehören u. a.:

Filtration, Enthärtung, Teilentsalzung, Vollentsalzung nach dem Ionenaustauschverfahren in teil- und vollautomatischer sowie kontinuierlicher Arbeitsweise, Ent-

gasung, Adsorption, umgekehrte Osmose, Ultrafiltration, Elektrodialyse  
Aufbereitung von Kesselspeisewasser, Prozesswasser, Reinstwasser, Brauwasser und Getränkewasser

Abwasseraufbereitung, Entgiftung, Neutralisation, Schlammaufbereitung und Rückgewinnung von Wertstoffen  
Haushaltsanlagen für Filterung, Dosierung, Enthärtung

Mit der Übernahme der Produkte von H+E erfährt das Scheco-Programm auf dem Gebiet der Wasseraufbereitung eine wertvolle Ergänzung.

Der langjährige H+E-Mitarbeiter, Herr Klausner, wurde von der Scheco mitübernommen. Die Wartungsaufgaben aus den bestehenden H+E-Serviceaufträgen werden jetzt von der Scheco wahrgenommen

Leserdienst 33

## Neue Firmenschriften

### Leitfaden für chlorierte Lösemittel

Die 4. Auflage des «Leitfaden für chlorierte Lösemittel», herausgegeben von der Wacker-Chemie GmbH, München, wurde völlig überarbeitet und auf den neuesten Stand gebracht. Die 91 Seiten starke Broschüre ist ein wertvoller Ratgeber für den Praktiker im Betrieb, der so die langjährigen Erfahrungen und das know-how aus Herstellung und Anwendung für sich nutzen kann.

Erstmals werden für Betriebsleiter und Sicherheitsingenieure aus der umfangreichen Literatur die wichtigsten Veröffentlichungen angeführt, die beim Arbeiten mit chlo-

rierten Lösemitteln zu beachten sind. Neben den Produktbeschreibungen, physikalischen Daten und Hinweisen über den Umgang mit den am häufigsten verwendeten, chlorierten Lösemitteln (Per, Tri, 1,1,1-Trichloräthan) ist für diesen Personenkreis die Zusammenstellung der sicherheitstechnischen Daten mit Angaben der hierfür gültigen Vorschriften von besonderem Interesse.

Mit dieser Druckschrift, die auf schriftliche Anforderung an Interessenten kostenlos abgegeben wird, leistet die Wacker-Chemie einen wertvollen Beitrag in dem Bemühen um Aufklärung der Verbraucher für den sicheren Einsatz chlorierter Lösemittel.

Leserdienst 34

### Neue Beckman-Broschüre über Elektroanalytensystem

Eine neue 6seitige Broschüre in englischer Sprache (Bulletin 1110-EC-77-10T), die von Beckman Instruments kostenlos erhältlich ist, beschreibt ausführlich ein elektrochemisches Analysensystem der Monitor-Serie zur Messung von pH, gelöstem oder gasförmigem Sauerstoff, O<sub>2</sub>/Temperatur oder Leitfähigkeit.

Dieses Gerät in Modularbauweise ist als Ein- oder Mehrparametersystem zur Verwendung mit den pH-, O<sub>2</sub>/Temperatur- und Leitfähigkeitseinschüben lieferbar.

Einige Anwendungsbeispiele:

- Umweltkontrolle
- "On-Line"-Überwachung von Galvanisierbädern
- Qualitätssicherung in der Lebensmittel- und Weinchemie
- Reinheitsprüfung von Dampfdistillaten

Anfordern mit: Leserdienst 35

### Informationen über die Anwendung von Ultraschall-Analysatoren

Mapco Inc. Tulsa Oklahoma, USA, einer der bedeutendsten Lieferanten von Schwefelsäure-Analysatoren, bietet jetzt ein ganzes Paket von Informationen über die Anwendung von Ultraschall-Analysatoren in der Düngemittelherstellung an.



Die Informationsblätter beziehen sich auf die Anwendung solcher Analysatoren, speziell bei Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ammoniak, Salpetersäure, Ölum und Harnstoff.

Diese Analysatoren, die unter dem Handelsnamen *Nusonics* vertrieben werden, eignen sich für Labor- und Inline-Anwendung für die Konzentrationsmessung mit Genauigkeiten von bis zu einem Hundertstelprozent. Da diese Analysatoren keine beweglichen Teile aufweisen, sind sie praktisch wartungsfrei.

Mapco stellt ausserdem auch Durchflussmesser auf dem Ultraschallprinzip her, die sich ebenfalls durch sehr hohe Genauigkeit und Wartungsfreiheit auszeichnen.

Die Anwendungsblätter von Mapco über den Einsatz von Ultraschall-Konzentrationsanalysatoren in der Düngemittelherstellung sind gratis erhältlich mit

Leserdienst 36

## Berichte, Informationen

### Westeuropäische Chemische Industrie gründet Zentralstelle für Toxikologie und Umweltschutz

Ökologische und toxikologische Eigenschaften von chemischen Produkten erregen das Interesse weiter Bevölkerungskreise. Die Regierungen der meisten Länder haben begonnen, den Gebrauch vieler Chemikalien durch Gesetze und Verordnungen zu regeln.

Die chemische Industrie kennt ihre Verantwortung gegenüber dem Menschen und seiner Umwelt und erkennt sie an. Sie besitzt grosse Erfahrung in der gewerbehygienisch einwandfreien Handhabung ihrer Produkte. Es bestehen bereits Organisationen, die von der chemischen Industrie mit dem Ziel gegründet wurden, die Möglichkeiten von Einwirkungen chemischer Produkte auf die Gesundheit und die Umwelt des

Menschen noch besser zu erkennen, um ihnen mit möglichst grosser Sicherheit vorbeugen zu können. Jede dieser Organisationen beschäftigt sich mit ökotoxikologischen Problemen bestimmter einzelner Klassen von chemischen Produkten, z. B. von Agrochemikalien, Farbstoffen, Kunststoffen und pharmazeutischen Produkten.

Die Erfahrung hat aber gezeigt, dass zahlreiche ökotoxikologische Probleme mehreren dieser Substanzklassen gemeinsam sind. Deshalb haben sich zahlreiche Chemiefirmen Westeuropas entschlossen, eine Zentralstelle für die Bearbeitung derartiger Fragen zu gründen. Jede dieser Firmen verfügt über besondere Kenntnisse und Erfahrungen in der Herstellung, Handhabung, Verarbeitung und Verwendung einer grossen Zahl chemischer Produkte verschiedener Klassen und betreibt wissenschaftliche Forschung. Die neue Zentralstelle erhielt

den Namen «European Chemical Industry Ecology and Toxicology Centre» (ECETOC).

Es ist das Ziel der neuen Organisation, die Anstrengungen ihrer Mitglieder auf ökotoxikologischem Gebiet zu koordinieren, mit den bereits bestehenden Organisationen zusammenzuarbeiten und Kontakte mit den Behörden und der Öffentlichkeit zu pflegen. ECETOC beabsichtigt nicht, eigene Laboratorien zu unterhalten, sondern stützt sich auf die Möglichkeit, Forschungsarbeiten in den Laboratorien der Mitgliedfirmen oder in unabhängigen Instituten ausführen zu lassen.

Der Sitz der Organisation befindet sich in Brüssel. Dort wird ECETOC mit der europäischen Zentralstelle der Gesellschaften der Chemischen Industrie (CEFIC) zusammenarbeiten. Durch die erste Generalversammlung, die am 6. März 1978 stattgefunden hat,

wurde ein aus Vertretern von 9 Ländern bestehender Verwaltungsrat gewählt. Präsident des Verwaltungsrats ist Dr. A. Robertson, Mitglied des Direktoriums der britischen Chemiefirma I.C.I. Bis jetzt haben ungefähr 30 der grössten westeuropäischen Chemiefirmen ihren Beitritt erklärt, unter ihnen die schweizerischen Chemieproduzenten Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche und Sandoz. Diese werden im Verwaltungsrat durch Dr. J. Benz vertreten. IC

### UNO: Projekte auf dem Gebiet der Luftreinhaltung

Die Tätigkeit der europäischen Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen (CEE/UNO) auf dem Gebiet des Umweltschutzes ist vielfältig. Aus schweizerischer Sicht

kommt dem Programm für die Abschätzung und Überwachung der Verfrachtung von Luftfremdstoffen über weite Strecken besondere Bedeutung zu. In diesem Programm werden die von der OECD begonnenen Arbeiten auf breiterer Ebene weitergeführt. Die Untersuchungen dehnen sich auch auf die Oststaaten aus und befassen sich vor allem mit Schwefeldioxid. Sie sollen in das weltweite Überwachungsprogramm der UNO, «PNUE» (programme des Nations-Unies pour l'environnement), aufgenommen werden.

Die Schweiz beteiligt sich mit dem Projekt «Nabel» (schweizerisches nationales Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe). Es handelt sich dabei um ein nationales Programm zur Überwachung der Luftreinhaltung, das im laufenden Jahr in Angriff genommen werden soll.

Schliesslich ist zu erwähnen, dass sich die Schweiz an einem weiteren internationalen Projekt zur Überwachung der Luftqualität beteiligt, das von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) im Rahmen des UNO-Umweltschutzprogramms durchgeführt wird. In verschiedenen Städten Europas soll die Qualität der Luft gemessen werden, so auch in Zürich. Die Messungen dienen zur Vorbereitung von Luftreinhaltmassnahmen in städtischen Gebieten.

Diese Beispiele zeigen, dass die internationale Zusammenarbeit, wenngleich sie eine Politik der kleinen Schritte ist, dennoch zielstrebig vorangeht. Dabei kann auch ein kleines Land mit beschränkten Möglichkeiten, wie das unsere, seinen Beitrag zum internationalen Umweltschutz leisten. AFU

## Chemie-Wirtschaft

### Zunahme der Produktion in der chemischen Industrie, aber der Umsatz kommt nicht recht mit

Der Produktionsindex, der vierteljährlich von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) errechnet wird, erreichte für das erste Quartal 1978 219,3 Punkte (1965 = 100). Dies entspricht einer Zunahme um 11,1% verglichen mit dem Vorjahresquartal oder 5,8% zum Vorquartal.

Die Produktion der Schädlingsbekämpfungsmittel und der Pharmazeutika hat erheblich zugenommen, wodurch der vor Jahresfrist erlittene Rückgang grösstenteils kompensiert werden konnte. Eine Steigerung der Produktion haben auch die Seifen- und Waschmittel sowie in geringem Masse die Kunststoffe erfahren.

Eine starke Produktionseinbusse haben die Farbstoffe erlitten, nachdem im Vorjahresquartal noch bessere Resultate ausgewiesen werden konnten. Leicht rückläufig war auch die Produktion der Organika und Anorganika sowie diejenige der Riech- und Aromastoffe und der Lacke und Farben.

#### Umsatzindex: leichter Anstieg

Der Umsatzindex der chemischen Industrie hat für das erste Quartal 1978 den Wert von 129,2 Punkten erreicht (Durchschnitt 1975 = 100), was einem leichten Anstieg um 2,7% zum Vorjahresquartal entspricht. Die absteigende Tendenz, die sich seit letztem Frühjahr bemerkbar machte, scheint sich also zu wenden.

Es sei hiezu jedoch bemerkt, dass dieser Index nur das in der Schweiz getätigte Geschäft berücksichtigt und dass der Erlös der exportierten Waren, in Schweizer Franken zurückverwandelt, oft wegen Wechselkursveränderungen erheblich geschmälert wurde. Zudem gibt der Umsatz keinen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Rentabilität, wobei diese schlussendlich die für die Gesundheit der Unternehmen aussagekräftigste Grösse darstellt. IC

### Aussenhandel Chemie im ersten Quartal 78 zeigt unbefriedigende Entwicklung

Der Aussenhandel der Schweizer Chemie durchlief im ersten Quartal 1978 eine unbefriedigende Entwicklung. Während im Vorjahresquartal der Importwert noch um 17,8% und der Exportwert um 8,2% zugenommen hatten, haben dieses Jahr die Zuwachsraten stark abgenommen: der Wert der importierten chemischen Erzeugnisse ist sogar um 7,8% zurückgegangen, während die Chemie-Exporte nur um 1,1% zunahmen. In absoluten Zahlen ausgedrückt, beliefen sich die Importe auf 1,08 Milliarden und die Exporte auf 2,17 Milliarden Franken.

#### Importe - 7,8%

Die neue Darstellung der Aussenhandelsstatistiken unterteilt die Chemie in sieben

Hauptgruppen. Die Angaben der Oberzolldirektion zeigen klar auf, welche Zweige im ersten Quartal auf einen Zuwachs und welche Branchen im selben Zeitraum auf einen weniger guten Geschäftsverlauf zurückblicken können. So wurden nur für 59,4 Millionen Franken Farbstoffe importiert, d.h. rund ein Fünftel weniger als im Vorjahr (-20,9%). Die Riech- und Aromastoffe haben ihrerseits um 15,7% auf 40,3 Millionen abgenommen. Die umgeformten Kunststoffe haben mit 162 Millionen ihren Markt praktisch (-1,1%) halten können. Die Importe an Pharmazeutika (diese Gruppe beinhaltet jetzt ebenfalls die Wirkstoffe) stiegen auf 160 Millionen Franken. Die Kosmetika und Parfümerien konnten eine Steigerung um 20,9% auf 31,8 Millionen verzeichnen, während für 23 Millionen (+14,7%) Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel eingeführt wurden.

#### Exporte + 1,1%

Was die Ausfuhr chemischer Erzeugnisse anbetrifft, verlief die Entwicklung der verschiedenen Gruppen im grossen und ganzen parallel zur Entwicklung der Einfuhr. Der Export an Farbstoffen ging um 10,5% auf 314,3 Millionen Franken zurück. Die umgeformten Kunststoffe erreichten ebenfalls nicht den Vorjahreswert (-4,1%: 90,2 Millionen Franken), und die Riech- und Aromastoffe verzeichneten einen Rückgang um 5,2% auf 112,8 Millionen. Der Export an Pharmazeutika erreichte hin-

gegen 861,6 Millionen. Diese Zunahme um 31,7% ist jedoch vor allem statistisch bedingt, da seit Jahresbeginn die pharmazeutischen Wirkstoffe nicht mehr unter «organische Erzeugnisse», sondern unter «Pharmazeutika» aufgeführt werden. Die Ausfuhr an Kosmetika und Parfümerien konnten einen starken Zuwachs um 31,4% auf 26,4 Millionen verbuchen. Die Ausfuhr von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln konnte um 8,9% auf 162,7 Millionen Franken gesteigert werden. In der Gruppe «andere chemische Erzeugnisse» ging der Export von organischen Erzeugnissen um 30% (vor allem wegen des «Verlustes» der pharmazeutischen Wirkstoffe) auf 398,4 Millionen zurück, während die Ausfuhr von Farben und Lacken um 29% auf 35 Millionen stieg. Die Zuwachsrate der fotochemischen Erzeugnisse erreichte 28,4%, was die Exporte im ersten Quartal um 29,9 Millionen Franken zu nehmen liess. IC

### 1977 für die deutsche Chemie unerfreulich

Die vorläufigen Firmenabschlüsse 1977 bestätigen die Branchenvorhersage vom Winter 1976 über einen schlechten Jahresverlauf. Die Kapazitätsauslastung erreichte überwiegend Niedrigstgrenzen (70%); drastische Veränderungen der Wechselkurse verteuerten die deutschen Produkte im Ausland und beeinflussten den Export nachteilig; empfindliche Preisabschläge waren hinzunehmen, um Märkte zu halten. Bei der *Hoechst AG* fiel, nach vorläufigen Zahlen, der Weltumsatz auf 23,3 Mrd. DM um ein knappes Prozent (-0,8%). Die AG als Muttergesellschaft meldet einen Gesamtumsatz von 9.456 (9.653) Mio. DM = -2%. Das Inlandsgeschäft erlitt einen Verlust von 135 Mio. = -2,8%, das Ausland von 62 Mio. DM = -1,3% trotz eines auf 50,9% (50,5%) vermehrten Exportanteils, den Verkaufserfolge in Asien und Osteuropa im letzten Jahresviertel bewirkten. Der Gewinn vor Steuern liegt um 691 (786) Mio. DM, 95 Mio. oder -12,1% unter 1976; in Prozent vom Umsatz fiel er mit 7,3% (8,1%) ebenfalls kleiner aus. Der Weltumsatz der *Basf* kam mit 23.181 (23.157) Mio. DM auf +0,1% die Gruppe auf +0,8%, die AG auf 9.632 (9.798) Mio. DM = -1,7%. Das Ergebnis vor Ertragssteuern verschlechterte sich mit -21,1% ganz erheblich infolge unbefriedigender Entwicklung der Standard-Kunststoffe und des Raffinerie-Sektors. Rückläufige Preise und Exporterlöse schwächten das Inlandsgeschäft; die ausländischen Produktionsstätten waren weniger betroffen. Zukunftsbedacht waren die Investitionen in Sachanlagen um +7,4% auf 1.655 (1.541) Mio. DM heraufgesetzt worden. In der AG war bei höherem Mengenabsatz die Umsatzentwicklung durch abnehmende Verkaufspreise und niedrigere Exporterlöse rückläufig. Die Ergebnisverschlechterung war

weder durch verminderte Rohstoffkosten noch das verbesserte Beteiligungsergebnis auszugleichen. Die Investitionen in Sachanlagen wurden kräftig um 20,5% auf 833 (691) Mio. DM angehoben.

*Bayer* schnitt relativ gesehen noch am besten ab. Bayer-Welt erzielte einen Umsatz von 21.392 (20.880) Mio. DM, womit ein (vorläufiges) Plus von 2,4% (+17,7%) vorgegeben werden kann. Der Gewinn vor Steuern mit 1.097 (1.299) Mio. DM = -15,5% (+56,1%) unterstreicht das magere Jahr. Die grössere Investitionssumme von 1.889 (1.652) Mio. DM sollte der Verbesserung der Produktionsbedingungen dienen. Der AG-Umsatz nahm zwar um +2,9% (21,4%) zu, wurde aber vom Inland mit 4.221 (4.003) Mio. DM = +5,4% (+23,5%) getragen: mit nur +1% auf 5.710 (5.652) Mio. DM war das Wachstum im Ausland ungenügend und minderte die Exportquote von 58,5% (1976) auf 57,5%. Preisdruck und Währungsverluste belasteten das Ergebnis zusätzlich. Der Gewinn vor Steuern sank auf 750 (867) Mio. DM = -13,5% (+47,7%). Die Investitionen wurden von 633 (Vorjahr) auf 684 Mio. DM aufgestockt. Die Aufwendungen für 63.145 Beschäftigte (-1,9%) erhöhten sich auf 2.826 (2.643) Mio. DM. Der Umsatz der *Degussa*-Gruppe stieg im Geschäftsjahr 1976/77 (1.10.76-30.9.77) um 4,7% auf 4.455 (4.253) Mio. DM, der der AG um 3,5% auf 3.766 (3.637) Mio. Die Zuwachsrate im Inland war grösser als im Export, dessen Anteil auf 44,4% zurückging. Der reine Chemiebereich erzielte eine Umsatzausweitung um 12%. Für Investitionen in Sachanlagen wurden 79,3 Mio. DM aufgewendet. Löhne und Gehälter nahmen auf 606 (556) Mio. DM zu. Der Jahresüberschuss verringerte sich auf 36 (41,5) Mio. DM, und die Dividende wurde um 50 Pfennig pro 50-DM-Aktie von 9 DM auf 8,50 DM zurückgenommen. D. de St.

### Rütgers-Werke stärken Rücklage

Die nahezu traditionelle 8-DM-Dividende auf die 50-DM-Aktie der Rütgers-Werke AG, Frankfurt/M., wurde für 1977 zwar auf 7 DM gesenkt; mit der Begünstigung durch das neue Körperschaftssteuergesetz werden die deutschen Aktionäre jedoch zusätzlich 3,94 DM = +21,5% erhalten. Der konsolidierte Konzernumsatz erhöhte sich um 4% auf 1,593 Mrd. DM, teils mengenbedingt, teils auf den vergrösserten Anteil höherwertiger Erzeugnisse zurückzuführen. Der Gruppenumsatz verminderte sich infolge des Verkaufs der Beteiligung an der Beton- und Monierbau um 7% auf 2,004 Mrd. DM. Das Auslandsgeschäft erbrachte +12% (Anteil 21%). Aus dem Jahresergebnis 1977 werden 2 Mio. DM der freien Rücklage, 4 Mio. der Investitionsrücklage und den Rücklagen der Konzerngesellschaften 2,4 Mio. DM zugeführt. In den ersten 4 Monaten des laufenden Jahres blieb der Umsatz um 3% zurück.

### Cassella mit Umsatzminus

Vom Ertrag her gesehen war 1977 das schlechteste Jahr für die in Frankfurt-Fechenheim ansässige Cassella AG. Der konjunkturelle Einbruch erfolgte in der zweiten Jahreshälfte. Insgesamt ging der Umsatz der AG um 9% auf 343,3 Mio. DM zurück; in der Gruppe wurde die Rückentwicklung durch die zufriedenstellenden Ergebnisse der Tochtergesellschaften Riedel-Haën AG und Curta & Co. (Das Jade Haus) abgefangen und verblieb bei 2,8% = 577,8 Mio. DM Gruppenumsatz. Radikal war die Kürzung der Dividende von 18 auf 11%. Für die Rücklage verblieb lediglich eine Viertel Million DM übrig. Massgebend für die ungünstige Umsatz- und Ertragslage war das Farbengeschäft, hier speziell die Situation auf dem Auslandsmarkt. Die Kostenentwicklung in der BRD und der Währungsverfall in vielen Exportländern waren gravierender Anlass. Auch im Pharma-Sektor konnte kein Zuwachs verbucht werden. Um eine einigermaßen tragbare Ausschüttung zu sichern, wurde die Preissteigerungs-Rücklage in Höhe von 3 Mio. DM vorzeitig aufgelöst. 1978 hat für die Gesellschaft bisher keine eindeutige Verbesserung gebracht. Um eine Ertragssteigerung zu erzielen, müsste bis Jahresende eine deutliche, zwischen 12 und 15% liegende Steigerung des Umsatzes eintreten.

### Messer Griesheim erhöht Kapital

Angesichts des schlechten Chemiejahres 1977 erzielte Messer Griesheim GmbH einen Weltumsatz von 974 (Vorjahr 903) Mio. DM, mit einem Auslandsanteil von einem Drittel. Der Umsatz der Inlandsgruppe stieg um 5% auf 787 (749) Mio. DM. Der Jahresüberschuss des mit der Hoechst AG verbundenen, jedoch selbständig agierenden Unternehmens lag mit 35,1 (41,5) Mio. DM unter dem des Vorjahres. Nach wie vor wird auf den Arbeitsgebieten Schweiss- und Schneidtechnik sowie Gase für Technik und Wissenschaft die internationale Stellung behauptet, und nicht ohne Genugtuung stellte Senator Dr. H. Messer, Vorsitzender der Geschäftsführung, fest, dass mit dem soliden technisch-wirtschaftlichen Hintergrund die Zukunft der Gesellschaft gesichert sei. Das im Vorjahr mit 18 auf 102 Mio. DM angehobene Stammkapital wurde durch Reinvestierung des Nettogewinns mit weiteren 18 Mio. auf 120 Mio. DM erhöht. Das Eigenkapital der Gruppe erhöhte sich im Berichtsjahr um 22 auf 145,5 Mio. DM = 22,9% der Bilanzsumme. Der Sachanlagenzugang belief sich auf 110 (132) Mio. DM; hinzuzurechnen ist der Bau einer Luftzerlegungsanlage (65 Mio.). Neue Produktionsstätten wurden für Industrie-gase in Deutschland, Spanien und USA in Betrieb genommen. Den Investitionen stehen 69 Mio. DM Abschreibungen gegenüber; für Forschung und Entwicklung wurden 35 (32) Mio. DM aufgewendet.

# Forschung, Wissenschaft

## Crystallinity of Polymers and the Means to Influence the Crystallization Process\*

D. W. van Krevelen\*\*

University of Technology, Delft, The Netherlands

### Abstract

One of the most important factors determining the properties of a solid polymer is the packing order. Crystallization is a means to control the degree and morphology of packing. There is a great difference between "free" and "induced" crystallization.

The "free" crystallization leads to quasi-isotropic products, which are strong and tough if the crystallites are small. This way of crystallization is rather well understood so that we are able to predict, with a fair amount of accuracy, the rate of crystallization and the average size of the spherulites. In spherulites the molecular chains are normally folded.

It is possible to carry out the crystallization in such a way that the molecular chains are partly extended.

Pressure-induced crystallization leads to extended chains, but the crystallites lie in random directions so that the products are very brittle.

Stress-induced crystallization leads to a completely different type of morphology: the micro-fibrillar structure with a row-nucleated core. Shear forces are far less important than tensile stresses. The rate of nucleation in this type of crystallization is some orders of magnitude higher than in spherulitic crystallization. Extremely high moduli can be obtained by superdrawing and similar techniques. These have no practical importance yet.

An interesting new phenomenon connected with stress-induced crystallization is the hard elastic fibre.

### Contents

1. Introduction
  - 1.1 Properties of polymers as a function of packing order
  - 1.2 The concept "Polymer Crystallinity"
    - Degree of crystallinity—Morphology—Tie Molecules
  - 1.3 Nucleation and Growth
2. "Free" Crystallization under quasi-isotropic conditions
  - 2.1 Basic considerations
  - 2.2 The transport factor
  - 2.3 The nucleation factor
  - 2.4 The linear growth rate
  - 2.5 The overall rate of crystallization
  - 2.6 The number of nuclei
  - 2.7 Influencing the spherulitic crystallization
  - 2.8 Properties of semi-crystalline spherulitic polymers
3. "Pressure-induced" Crystallization
  - 3.1 The influence of pressure
  - 3.2 Structure and high-pressure crystallization
  - 3.3 Properties
4. "Stress-induced" Crystallization
  - 4.1 Basic considerations
  - 4.2 Stress-induced crystallization starting from the liquid state
    - Flow-induced crystallization from solutions
    - Spinning with high speed winding

\* Main lecture at the 6th International Macromolecular Symposium at Interlaken, June 8-9, 1978.

\*\* Private address: Prof. Dr. D. W. van Krevelen, Bakenbergseweg 85, Arnhem, The Netherlands

- 4.3 Stress-induced crystallization starting from the solid state
  - Cold drawing of spun threads
  - Cold drawing, followed by annealing under tension
  - Superdrawing
- 4.4 Hard elastic fibres
5. Concluding remarks
- References

### 1. Introduction

#### 1.1 Properties of polymers as a function of the packing order

The properties of polymers are strongly influenced by the "state of aggregation" in which the macromolecules occur.

A useful criterion in comparing the properties of different materials, notably the mechanical properties, is the modulus of elasticity, i.e. Young's modulus.

Table 1 gives a survey of some materials. It shows the practical and theoretical moduli of different types of polymers, and also compares polymers with inorganic materials in this respect.

Table 1: Elastic moduli of some materials

Class of Materials		E-value 10 <sup>9</sup> [N/m <sup>2</sup> ]	
<i>Elastomers (Rubbers)</i>		0.001	
<i>Soft Plastics</i> (e.g. low density PE)		0.2	
<i>Isotropic Hard Plastics</i>			
Polymers	Amorphous	Glassy	2.5-3
		Cross-linked	2.5-5
	Semicrystalline	T <sub>g</sub> < 275 K	1-3
		T <sub>g</sub> > 325 K	3
<i>High-tenacity fibres</i> (in direction of orientation)			
Normal Polymers (Nylon, PETP)		5-15	
Aromatic Polyamides (Aramids)		80-130	
<i>Theoretical Modulus</i> (in direction of orientation) <i>of fully ordered Material</i>			
Extended zig-zag chains		120-350	
Extended helical chains		10-100	
<i>Ceramics</i>		30	
Inorganics	<i>Glass</i>	60-100	
	<i>Steel</i>	200	
	<i>Whiskers</i>	1000-2000	

The theoretical values of the moduli of polymers have been calculated from the molecular force constants (bond stretching and valence angle deformation) of the polymer chains. These values are well supported by experiment, viz. by stress-strain measurements of crystal lattices using X-ray diffraction techniques (Sakurada et al., 1966–70; Treloar, 1960).

So the theoretical values are realistic, as possible maxima. From Table 1 we may draw the following conclusions:

1. Within the group of polymeric materials there are very great differences in modulus. Elastomers and hard plastics differ as much as about three decades in their E-values.
2. Between normal plastics and fibres on the one hand and fully aromatic poly-amide fibres on the other, there is again an E-difference of almost two decades!
3. Even in aramide fibres the modulus is still less than the theoretically possible value. In the usual high-tenacity yarns the modulus is only 5% of the theoretical one. For the normal plastics the value is still lower: of the order of 1% of the theoretical modulus only!
4. Even in completely ordered materials (theoretical situation) the modulus may vary considerably, depending on the "packing" of the molecular chains: the maximum modulus of polymers with fully extended chains (PE, Nylon, PETP) is roughly 5 times higher than that of polymers with helical chains (PP, PS, POM, PEO).
5. The theoretical values of polymer moduli are in the neighbourhood of the moduli of inorganic materials and steel. In the direction of chain orientation aramide is on the same level as steel.
6. Also for the inorganic materials the modulus is lower than that of ideally crystallized whiskers: these have E-values which are still higher by one decade.
7. The reason for the difference between organic and inorganic materials is, of course, the nature of their bonding forces. But the reason for the differences within the large group of polymers is the difference in "order" and "packing".

The general conclusion therefore is that order, and especially degree and nature of order, has a tremendous influence on the (mechanical) properties of a material. Completely ordered organic polymers may exhibit a modulus (and a tensile strength) comparable to that of steel—though in one direction only!

If we want to influence and improve the mechanical properties of a polymer, we will have to do this by improving the "order", using special ways of order perfection, i. e. of crystallization.

The purpose of this paper is to give a survey of the present knowledge of the influencing of polymer properties by crystallization.

Our approach will be in two directions:

- a. Influencing the properties of quasi-isotropic semi-crystalline polymers by the crystallization process.

- b. Influencing the properties of semi-crystalline polymers by orientation or oriented crystallization in one direction.

Before doing so, we must, however, consider the basic concepts of crystallinity and crystallization.

## 1.2 The concept "Polymer Crystallinity"

### 1.2.1 Degree of crystallinity

Polymers are called partly crystalline or semi-crystalline when the molecular chains are ordered in crystallites or aggregates of crystallites such as spherulites or fibrils. It is extremely difficult to define the concept "crystallinity" in an exact way, since the methods of measuring it (density measurements, X-ray diffraction measurements, infra-red determinations, etc.) have a different basis and lead to somewhat different values.

Anyhow, the important parameters are clear:

1. the degree of crystallinity ( $x_c$ )
2. the number of crystalline unities (originating from the number of crystalline nuclei) per unit of volume ( $N$ )
3. the average diameter or size of the crystallite or crystallite aggregate ( $\bar{a}$ )
4. the average distance between the crystalline unities ( $\bar{d}$ )

These parameters are, as a matter of course, interdependent: if we introduce a packing factor  $f$ , which—dependent on the shape of the crystalline units—varies from 0.5 to 1.0, it is easy to derive the following relationship:

$$x_c = N \cdot \bar{a}^3 \cdot f \quad (1)$$

$$\bar{d} = \bar{a} \left[ \left( \frac{f}{x_c} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (2)$$

### 1.2.2 Morphology

The second aspect in polymer crystallinity is that of *morphology*, ranging from molecular to supramolecular morphology.



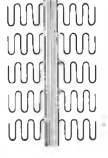


The *molecular morphology* or *conformation* is determined by the chemical structure of the molecular chains: a flexible chain may form a random coil and may fold; a rigid chain cannot.

Superposed on the chain morphology is the *morphology of the microstructural crystalline unit*.

Rigid chains will form rodlets or bundles of rodlets. Flexible chains may fold and form *microlamellar plates*; or they may *align in rows* to form microthreads.

The lamellar microstructure will normally lead to a *spherulitic macrostructure* since it will grow in three directions. The threadlike microstructure will normally develop into a *hybrid macrostructure*: the *row-nucleated lamellar structure*, consisting of a fully fibrillar core (with partly extended chains) and a lamellar peripheral growth structure.

The ideal form of the lamellar structure is the *plate-like single crystal* which may be obtained by crystal-

TYPE OF MACROMOLECULE	CONFORMATION	MICROSTRUCTURAL UNIT	CONDITIONS	MACROSTRUCTURE	PATTERN (CROSS-SECTION)
FLEXIBLE MACROMOLECULE  IN QUIESCENT CONDITIONS	RANDOM COIL	FOLDED CHAIN LAMELLAE	VERY DILUTE QUIESCENT SOLUTION	SINGLE CRYSTAL	
			MELT	SPHERULITE	
FLEXIBLE MACROMOLECULE  IN FIELDS OF FORCE (FLOW)	DEFORMED COIL	CORE OF ALIGNED CRYSTALS (ROW) + LAMELLAR "SIDE PLATES"	DILUTE STIRRED SOLUTION	SHISH-KEBAB	
			EXTRUDED "MELT"	ROW NUCLEATED STRUCTURE	
RIGID MACROMOLECULE	ROD (LIQUID CRYSTAL)	MICRO-FIBRIL (RODLET)	SPINNING FROM SOLUTION WITHOUT SPECIAL PRECAUTIONS	MOZAIC OF RANDOMLY ORIENTED MICROFIBRILS	
			SPINNING WITH MAINTENANCE OF FULL ORIENTATION	HIGHLY AND SYMMETRICALLY ORDERED MICROFIBRILS	

Scheme 1: Morphology of crystallites in polymers.

lization from very dilute quiescent solutions. The ideal form of the row-nucleated macrostructure is the "shish-kebab", also obtained by crystallization from dilute, but in this case stirred solutions.

Scheme 1 gives a survey of the possibilities.

The "normal" macrostructures in practice are the *spherulitic* and the *row-nucleated* structure (the latter in stretched fibres). In both cases the basic microstructural unit seems to be the plate-like crystallite with folded chains.

The lamellae are aligned *radially* in the spherulites and *at right angles* to the direction of stretch (or flow) in the row-nucleated structures.

Structures with fully extended chains are normally observed in the case of rigid rod-like macromolecules. However, they may also be formed from flexible molecules, viz. under very high pressures. In this instance one finds mozaics of crystallites with fully extended chains.

### 1.2.3 Tie Molecules

Before ending this short introduction on crystallinity, I want to say a few words on a very important item as regards cohesive properties, viz. the *tie molecules*. They are parts of chains or bundles of chains extending from one plate (lamella) to another. They concentrate and distribute stresses throughout the material and are therefore particularly important for the mechanical properties of the semi-crystalline polymers [37].

Small amounts of tie molecules give a tremendous increase in the strength and a decrease in brittleness.

### 1.3 Nucleation and growth

The question: "how to influence polymer crystallization" can only be answered if we understand the basic parameters which determine the crystallization.

The crystallization phenomenon can be divided into two fundamental processes: nucleation and growth.

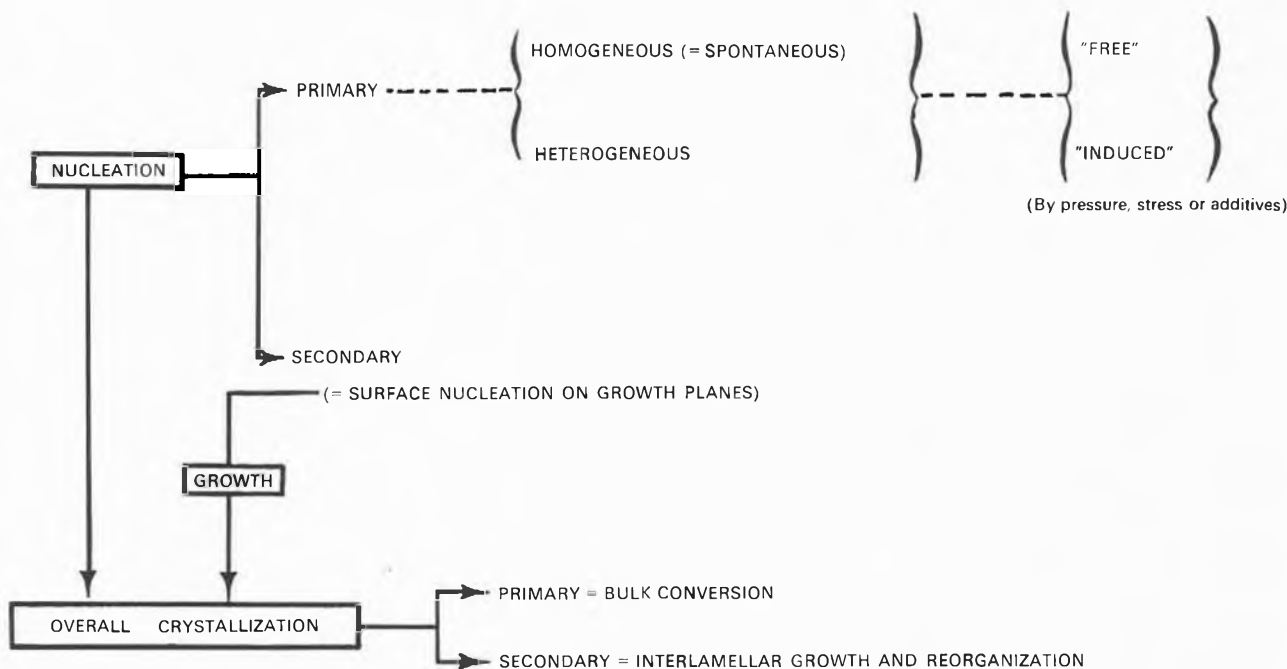
*Nucleation* is the initiation of a very small amount of crystalline material emerging from the parent phase by fluctuation processes (in density and ordering). It determines the morphology of the subsequently growing crystallites or aggregates of crystallites.

The number of crystallization centres determines the fineness of the crystallization pattern.

*Growth* proceeds again by a nucleation mechanism, viz. by surface nucleation on a growth plane. This is called *secondary nucleation*, as distinct from the *primary nucleation*, which occurs in the absence of the newly growing phase. Furthermore the nucleation may be *homogeneous* or *heterogeneous*. Homogeneous nucleation occurs in the absence of a second phase, spontaneously, by supercooling only. Heterogeneous nucleation is due to the presence of a second phase and occurs on the interphase of it. In normal practice heterogeneous nucleation is the rule, since all polymer melts contain heterogeneities (impurities, residues of incomplete melting, nucleating agents, etc.).

The primary nucleation may be "free", i.e. only dependent on temperature gradients, or "induced", by pressure or by stress.

Also in the *crystallization process as a whole* two phe-



Scheme 2: Basic concepts of polymer crystallization.

nomena may be discerned, viz. *primary and secondary crystallization*. Primary crystallization causes the bulk of the melt to be converted into solid material. But when the polymer has crystallized completely with respect to its volume, the crystallinity will increase still further because of secondary crystallization (thickening of the freshly grown lamellae, reorganization to a higher degree of lattice perfection, slow crystallization in inclusions).

Scheme 2 gives a survey of what we have discussed.

The whole crystallization process is a continuous interplay between nucleation (three- and two-dimensional) and diffusive transport of matter to a surface.

The rate of the overall crystallization depends on the number of available nuclei and on the rate of transport of molecules; nucleation and transport are in a certain sense "consecutive reactions".

## 2. "Free" crystallization under quasi-isotropic conditions

### 2.1 Basic considerations

In unstrained (quasi-isotropic) crystallization processes the crystallization starts from a number of point-nuclei, and progresses in all directions at an equal linear rate ( $v$ ). In the case of isothermal crystallization the radius of the crystallized regions increases by an equal amount per unit of time ( $v = \text{constant}$ ). The rate of growth is very much dependent, however, on the temperature of crystallization.

At the melting point ( $T_m$ ) and at the glass transition point ( $T_g$ ) its value is nearly zero; in the intermediate region a maximum ( $v_{\text{max}}$ ) is observed at a temperature  $T_k$ . *Gandica and Magill* [12] have derived a master

curve, valid for all "normal" polymers, in which the ratio  $v/v_{\text{max}}$  is plotted versus a dimensionless crystallization temperature:

$$\Theta = \frac{T - T_\infty}{T_m - T_\infty} \text{ where } T_\infty \approx (T_g - 50)$$

This master curve is shown in fig. 1. The top of the curve is reached at  $\Theta \approx 0.635$ , corresponding roughly with the empirical relationship:

$$T_k \approx 0.5(T_m + T_g) \quad (3)$$

The quantitative theory of crystallization has been developed by *Becker and Döring* [3], *Turnbull and Fisher* [47] and *Hoffman* and collaborators [13-17].

The theory starts with the following basic expressions:

$$\text{Rate of nucleation } \dot{N} = \dot{N}_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_n^*}{kT}} \quad (4)$$

$$\text{Rate of growth } v = v_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_s^*}{kT}} \quad (5)$$

The common term  $\exp. (-E_D/RT)$  is the temperature dependence of the rate of diffusive transport of the molecules in the melt.  $\Delta G_n^*$  means the free energy of a nucleus with an  $n$ -dimensional growth.

### 2.2 The transport factor

Let us first look at the factor  $\exp. (-E_D/RT)$ .

*Hoffman* supposed that  $E_D$  was not a constant, but that the diffusive transport in a melt could be described by a WLF function\*, in the same way as visco-elastic deformations in a glassy polymer melt near  $T_g$  may be described by it.

\* WLF = Williams-Landel-Ferry

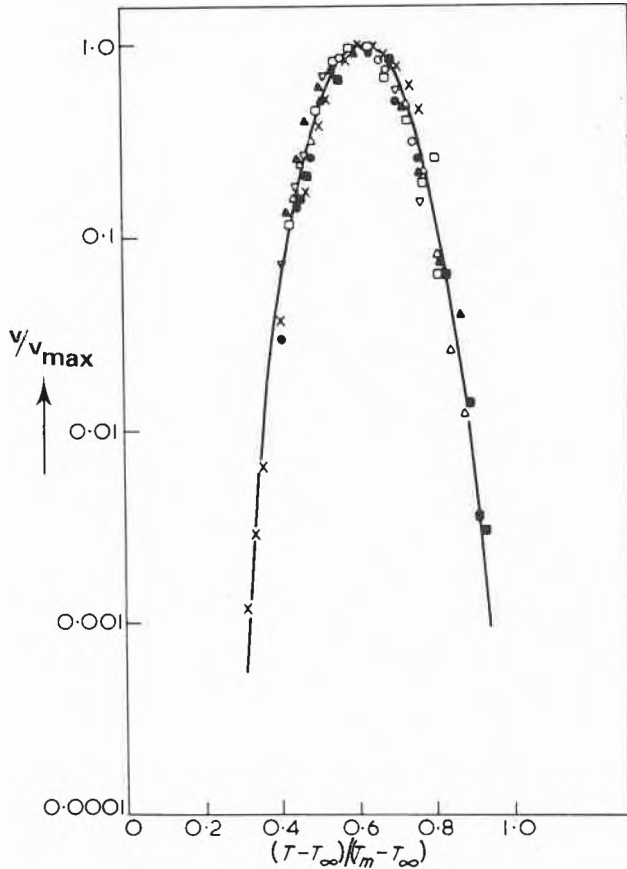


Fig. 1: Dimensionless master curve of the rate of growth, suggested by Gandica and Magill.

He therefore posed:

$$\frac{E_D}{RT} \approx \frac{C_1}{R(C_2 + T - T_g)} \quad (6)$$

where  $C_1 \approx 17,2$  kJ/mol and  $C_2 \approx 51,6$  K.

This, however, though approximately true in the neighbourhood of the glass-transition temperature, does not hold in the region of the optimum rate of crystallization, as has been shown by Mandelkern et al. [27] in experiments on crystal growth, and by Van Krevelen and

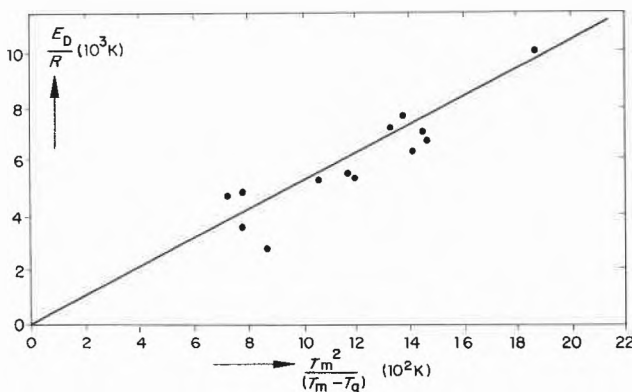


Fig. 2: Correlation between the activation energy of diffusive transport ( $E_D$ ) and the characteristic transition temperatures of the polymer (Van Krevelen).

Hoflyzer [51] for the viscous flow (which is also determined by  $E_D$ ).

In the undercooled melt far from  $T_g$ ,  $E_D$  is constant for a given polymer.

Mandelkern determined activation energies for a series of polymers and found that  $E_D$  for different polymers increases monotonically with  $T_g$ , in first approximation. I myself, analysing Mandelkern's data, came to the following semi-empirical correlation, which fits the data well:

$$\frac{E_D}{R} \approx C_D \frac{T_m^2}{T_m - T_g} \quad (7)$$

where  $C_D \approx 5$ .

Fig. 2 shows this correlation.

### 2.3 The nucleation factor

Let us now look at the nucleation factor  $\exp(-\Delta G_n^*/kT)$ . An enormous amount of theoretical work has been done in this subject and elaborate theories have been worked out, leading to complicated nucleation equations.

Close examination of these theories, however, reveals that they incorporate a major incorrectness, resulting from over-idealized assumptions and invalid generalizations, as Binsbergen [4] has shown.

The only really certain fact is that  $\Delta G_n^*/kT$  has the following form:

$$\frac{\Delta G_n^*}{kT_x} = \frac{C}{T_x} \left(\frac{T_m}{T_x}\right)^{n-1} \frac{1}{(\Delta T)} \approx \frac{C}{T_x} \left(\frac{T_m}{T_x}\right)^{n-1} \quad (8)$$

where:  $T_x$  = crystallization temperature

$\Delta T = T_m - T_x$  = undercooling

$n$  = the "dimensionality" of the nucleation process.

As mentioned before, the nucleation in practice is nearly always a surface process, so  $n \approx 2$ .

$C$  = a characteristic constant for every polymer, (with the dimension temperature). It contains the ratio  
 surface energy of the nucleus  
 lattice energy of the crystal

For a number of polymers investigated the average value is:  
 $C \approx 265$  K.

### 2.4 The linear growth rate

So we come to a rather simple semi-empirical expression for the linear growth rate:

$$\ln v = \ln v_0 - \frac{E_D}{RT_x} - \frac{265}{T_x} \frac{T_m}{\Delta T} \quad (9)$$

where  $v_0 \approx 10^{12}$  nm/s

Substituting (7) resp. (6) into (9) and introducing the variables  $\xi = T_m/T_x$  and  $\delta = T_g/T_m$  one gets after some transformation:

for  $T_x \geq T_k$

$$\log v = \log v_0 - 2.3 \frac{\xi}{1-\delta} - \frac{115}{T_m} \frac{\xi^2}{\xi-1} \quad (10)$$

for  $T_x \ll T_k$

$$\log v = \log v_0 - \frac{895 \xi}{51,6 \xi + T_m(1-\delta \xi)} - \frac{115}{T_m} \frac{\xi^2}{\xi-1} \quad (11)$$

Fig. 3 presents these equations in a graphical form. As

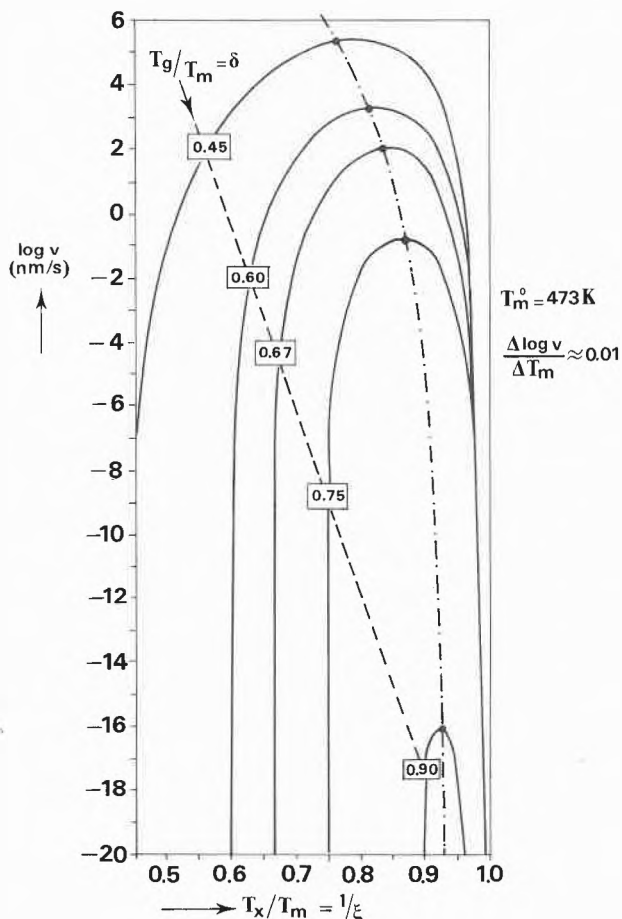


Fig. 3: Universal master curve of the rate of growth of spherulites as a function of the dimensionless parameters  $T_x/T_m$  and  $T_g/T_m$  (Van Krevelen).

a fixed standard value for  $T_m$ , necessary to represent the equations in a two-dimensional graph, the value 473 K was chosen. For every 10°C that  $T_m$  is higher or lower,  $\log v$  will be about 0,1 higher or lower than given in the graph.

Fig. 3 enables us to predict the value of  $v$  under experimental conditions for all "normal" polymers.

It is clear from fig. 3 that the ratio  $T_g/T_m$  has a very great influence on the absolute value of  $v$ .

Very simple and symmetrical polymers such as PE show high rates of crystallization, (their  $T_g/T_m$  ratio is about 0,5) whereas unsymmetrical polymers such as isot.-polystyrene with  $\delta \approx 0,75$  have low  $v$ -values.

Some numerical values of the growth rate are interesting; they are presented in Table 2.

It is easy to calculate the time necessary to fill up a

Table 2: Some maximum growth rates

Polymer	$T_g/T_m$ [ - ]	Max. Growth rate [nm/s]
Polyethylene (PE-HD)	0.47	$3 \cdot 10^4$
Nylon 6	(0.6)	$3 \cdot 10^3$
Polyester (PETP)	0.64	$10^2$
isot. Polystyrene (iPS)	0.73	$3 \cdot 10^0$

sphere of a radius of 10 cm with crystalline material, starting from one nucleus in the middle:

for PE about 1 hour  
for Nylon about a day  
for PETP about a month  
for PS about 1 year

As already mentioned  $v_0$  is a temperature-independent constant. My collaborator Dr. Van Antwerpen [48, 49] has shown that  $v_0$  is a function of the molecular weight of the polymer, of the general form:

$$v_{0,M} = v_0 + \frac{\text{const.} (\bar{M}_n \rightarrow \infty)}{\bar{M}_n} \rightarrow v_0 \quad (12)$$

### 2.5 The overall rate of crystallization

Let us now consider the crystallinity as a function of time, which can be described by Avrami's equation:

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (13)$$

where:

$\alpha$  = volume fraction transformed into the spherulitic state.  
It may be determined from the density

$$\alpha = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_s - \rho_a}$$

(with  $\rho_a$  = amorphous density,  $\rho_s$  = limiting spherulitic density), or by means of optical methods.

$n$  is a constant, which in practice is always in the neighbourhood of 3,

$$\text{so } \alpha = 1 - \exp(-Kt^3) \quad (14)$$

$K$  is the overall rate constant of crystallization, directly related to the half-time of crystallization:

$$t_{1/2} = \left( \frac{\ln 2}{K} \right)^{1/3} \quad (15)$$

Theoretically  $K$  is determined by the number of nuclei and the linear growth rate:

$$K \approx \frac{4}{3} \pi \cdot N \cdot v^3 \quad (16)$$

The latter equation provides a means to derive  $N$ , if  $v$  and  $K$  (from  $\alpha$ ) have been determined experimentally.

### 2.6 The number of nuclei $N$

My collaborator Dr. Boon [5, 6] investigated the kinetics of crystallization of isotactic polystyrene. This polymer is extremely interesting as a model substance for crystallization work. Its rate of growth is so low that the crystallization can be studied in the whole region from  $T_g$  to  $T_m$ . Due to the low growth rate the fundamental processes of nucleation and growth can be studied almost separately.

Boon determined the number of nuclei in the two extreme cases:

- starting from a superheated melt and quenching to the crystallization temperature,
- starting from the solid state and heating to the crystallization temperature.

His results are presented in fig. 4.

After heating above  $T_m$  for some time the number of

nuclei is extremely small ( $N < 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ). By quenching the number increases, attaining a maximum at  $T_g$  ( $N > 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ). By heating from  $T_g$  to higher temperatures the number of nuclei diminishes, reaching very low values at the melting point.

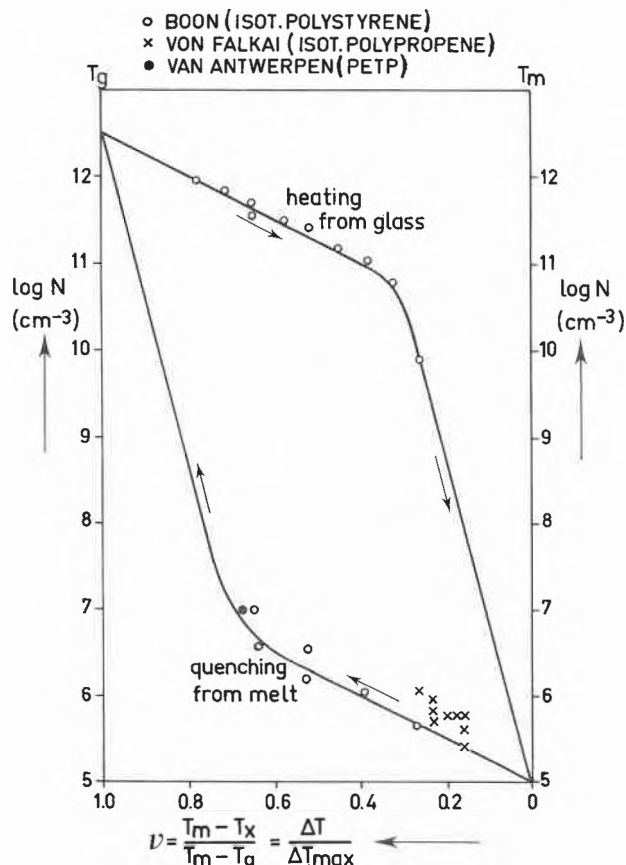


Fig. 4: Number of nuclei per unit volume after quenching and after reheating from the solid state.

Fig. 4 contains Boon's data as a function of the dimensionless parameter  $\nu$  [ $= (T_m - T_x)/(T_m - T_g)$ ], the "relative undercooling".

In this master-form the graph also fits with the data of Von Falkai [52] for isotactic polypropene and with those of Van Antwerpen [48, 49] on PETP.

Generally speaking we may say that for all crystallizing polymers the number of nuclei will be of the following order of magnitude:

starting from the melt and quenched to  $T_x$ :  
 $\sim 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$

starting from the solid state and heated to  $T_x$ :  
 $\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$

Since  $1 \text{ cm}^3$  contains about  $10^{19}$  molecules, the number of nuclei as a fraction of the molecules is extremely small!; viz:

starting from the melt: 3 in  $10^{13}$  molecules

starting from the solid state: 3 in  $10^8$  molecules

This result is more or less surprising!

$N$  will of course determine the maximum size of the

spherulites after conversion of the whole melt into crystalline material.

It can easily be seen that

$$\frac{4}{3} \pi \bar{R}_{\max}^3 N = x_c \quad (17)$$

so that, if  $x_c \approx 1$

$$\bar{R}_{\max} \cdot N^{1/3} \approx 0.62 \quad (18)$$

### 2.7 Influencing the spherulitic crystallization

We now come to practical conclusions.

From equation (15) and (16) we immediately derive for the overall rate of crystallization:

$$r_c \approx (t_{1/2})^{-1} \approx 1.5 \cdot N^{1/3} \cdot \nu \quad (19)$$

This means that both  $N$  and  $\nu$  are very important. We have seen that  $N$  is mainly determined by the thermal programme. Just undercooling a melt gives  $N$ -values of about  $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ; cooling to room temperature and heating up gives  $N$ -values of the order of  $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . For  $N^{1/3}$  this gives a range from  $1.5 \cdot 10^2$  to  $5 \cdot 10^3$ .

The rate of growth is more important than the number of nuclei. According to equations (10) and (11) it depends on:

- the ratio  $T/T_m$  ( $= 1/\xi$ )
- the ratio  $T_g/T_m$  ( $= \delta$ )
- the absolute value of  $T_m$
- the absolute value of  $\nu_0$

The growth rate shows a maximum at  $T_K \approx 0.825 T_m$ . This therefore is the "optimum temperature" for a rapid crystallization.

$T_g/T_m$  and  $T_m$  are determined by the constitution of the polymer and cannot be influenced by process parameters.

The parameter  $\nu_0$  may be influenced by the average molecular weight and by the addition of nucleation agents.

So the practical way to influence the "free" crystallization of polymers is by choosing:

- the right temperature programme for an optimal nucleation (c.q. quenching and reheating).
- the optimum crystallization temperature for a rapid growth rate.
- an optimal nucleation agent in order to increase the temperature-independent factor.

### 2.8 Properties of semicrystalline spherulitic polymers

Since plastic materials are brittle when they consist of large spherulites, it is a great advantage if the spherulites are as small as possible. For this reason  $N$  must be large, and therefore undercooling by quenching must be deep and fast. The optimum conditions are obtained if quenching is followed by reheating to  $T_K$ , with thorough crystallization. In processes like vacuum-forming this can easily be done.

Quantitative data on the correlation between spherulite size and (mechanical) properties are scarce.

Sharples [42] mentions some data on the influence on the yield point in nylon 66. They are given in Table 3.

Table 3: Yield points in nylon 66

Spherulite size (S) [ $\mu$ ]	Yield stress $P_Y$	
	p. s. i.	$10^6$ [N/m <sup>2</sup> ]
50	10,250	72
10	11,800	83
5	12,700	89
3	14,000	98

In formula:  $\frac{P_Y}{P_{Y, \max}} = 1 - 0.18 \log \frac{S(\mu)}{0.35}$

### 3. Pressure-induced crystallization\*

#### 3.1 The influence of pressure

One method to form polymeric crystallites with (partly) extended chains is to apply very high pressures to the polymer melt, at temperatures at which the molecules are sufficiently mobile.

Pressure crystallization is a rather slow process; most authors report "annealing times" of several hours or even days.

The effect of high pressure on the crystallization process is threefold:

1. A high pressure enhances the formation of crystal modifications with a packing that is as dense as possible. Since extended chains have a denser packing than folded chains, an increase of pressure is favourable for chain extension.

2. A high pressure raises the temperature of melting (and solidification). According to Clapeyron; formula

$$\frac{dT_m}{dP} = T_m^{\circ} \frac{\Delta V_m}{\Delta H_m} \quad (20)$$

where  $T_m^{\circ}$  is the conventional melting point and  $\Delta V_m$  and  $\Delta H_m$  are the volume and enthalpy effects of the melting process.

For large pressure variations the change in the melting temperature is given by the Simon equation

$$P - P^{\circ} = a \left[ \left( \frac{T_m}{T_m^{\circ}} \right)^c - 1 \right] \quad (21)$$

where the symbol  $^{\circ}$  indicates the standard condition (atmospheric pressure).

For polyethylene the values of the constants in this formula are:  $T_m^{\circ} = 409 \text{ K}$  ( $136^{\circ}\text{C}$ ),  $a \approx 3 \text{ kbar}$ ,  $c \approx 4.5$ . Fig. 5 is a graphical representation of this equation, which is fully confirmed by the experiments of Osugi and Hara [29]. It is obvious that the melting region may be raised by about  $100^{\circ}\text{C}$  at pressures of about 5 kbar.

3. It is a well-known fact that the length of folds in crystal lamellae increases with temperature. Since the melting temperature (= solidification temperature)

\* The most important investigations in this field have been made by Wunderlich [52-54] and Basset et al. [1,2].

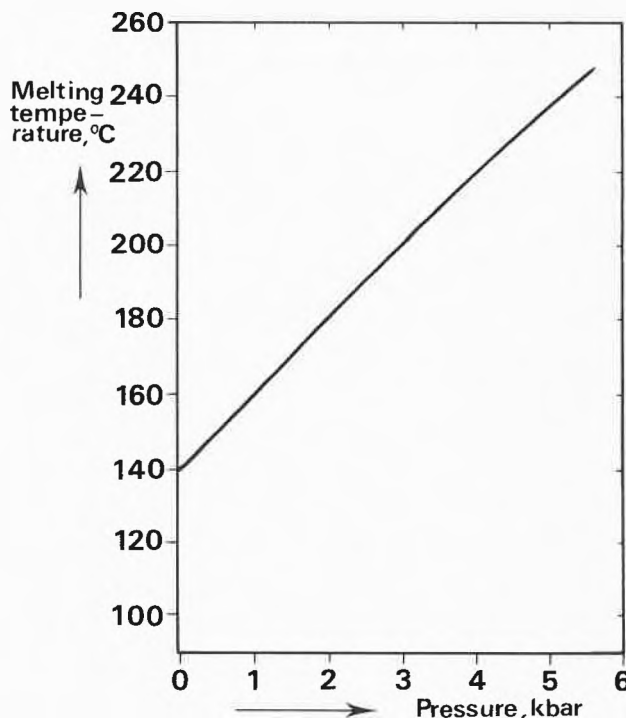


Fig. 5: Melting temperature of polyethylene as a function of pressure according to Osugi and Hara [29].

goes up as a result of the high pressure, also the fold length will increase (with the full molecular chain length as the limit).

Of course the three effects are interrelated. From theoretical concepts as well as from experimental data it is obvious that crystallization with extended chains over a length of, say  $> 10^{-7} \text{ m}$  only takes place if the annealing temperature is in the melting region of extended chain crystals.

An extended chain of polyethylene melts (and solidifies) under a pressure of 5 kbar at  $236^{\circ}\text{C}$ . So there is a region near this temperature where pressure crystallization at 5 kbar can be performed.

#### Mechanism

There has been much confusion about the mechanism of formation of extended chains. The most probable conception is that formation direct from the melt is the dominant mechanism; unfolding and subsequent lamella-thickening may also take place, especially at lower temperatures and long annealing times.

Some authors have reported that fractionation of chain molecules according to their chain length occurs during pressure crystallization. Crystals with fully extended molecules of uniform molecular mass (of about  $10000 \text{ kg/kmol}$ ) have been observed.

#### 3.2 Structure and high-pressure crystallization

Most of the pressure crystallization research has been done on polyethylene. Pressures of 3 kbar or higher are required to obtain crystallite thicknesses of  $10^{-7} \text{ m}$ . Some other polymers have a much stronger tendency

towards extended chain formation. Poly(chloro-tri-fluoro-)ethylene shows this effect at about 1 kbar; poly(tetrafluoro)ethene already at about 0.3 kbar.

My former collaborator Dr. *Juyn* [21] suggested that there exists a relation between the tendency towards extended chain crystallization and the melting point dependence on pressure.

Since

$$\frac{dT_m}{dP} = T_m^0 \frac{\Delta V_m}{\Delta H_m} = \kappa \quad (20)$$

a close relationship may be expected between  $\kappa$  and the minimum pressure required to form extended chains  $> 10^{-7}$  m in the crystal.

Table 4 shows that this is the case indeed.

Table 4: Correlation between  $\kappa$  and  $P_{(> 1000 \text{ \AA})}^{\text{min}}$

Polymer	$\kappa$ [K/kbar]	$P_{(> 1000 \text{ \AA})}^{\text{min}}$ [kbar]
PE	25	~ 3
Nylon	15-40	~ 2 ?
PCTFE	65	~ 1
PTFE	140	~ 0.3

### 3.3 Properties

The mechanical properties of pressure-crystallized polymers are disappointing: they are very poor.

The main disadvantage of pressure crystallization is that it results in a quasi-isotropic brittle product, a mosaic of randomly oriented crystallites without much interconnection.

*Wunderlich* [53] reports that his polyethylene materials were so brittle that they could be easily powdered in a mortar.

## 4. Stress-induced crystallization

### 4.1 Basic considerations

In stress-induced crystallization the chain molecules are extended, prior to crystallization or during re-crystallization. Chain extension as such requires a considerable stretching force in order to balance the entropic retracting force of the chains.

It is necessary that the extension time is of the same order as the relaxation time of the chains. This means that the following relationships should hold:

$$\left. \begin{aligned} \dot{\epsilon} \cdot \Theta &\approx 1 \text{ for tensile stretch} \\ \dot{\gamma} \cdot \Theta &\approx 1 \text{ for shear} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

where:

$\dot{\epsilon}$  = rate of elongation

$\dot{\gamma}$  = rate of shear

$\Theta$  = relaxation time

The relaxation time of polymer melts is of the order of  $10^{-3}$  s.

According to Bueche the relaxation time (at low rate of deformation) is:

$$\Theta_0 = \frac{6}{\pi^2} \cdot \frac{\eta_0 \bar{M}}{\rho RT} \quad (23)$$

Chain extension under the influence of stretch or shear is therefore a function of molecular weight.

*McHugh* [28] has calculated the amount of extension as a function of deformation rate and molecular weight in polymer solutions. His results are presented in fig. 6.

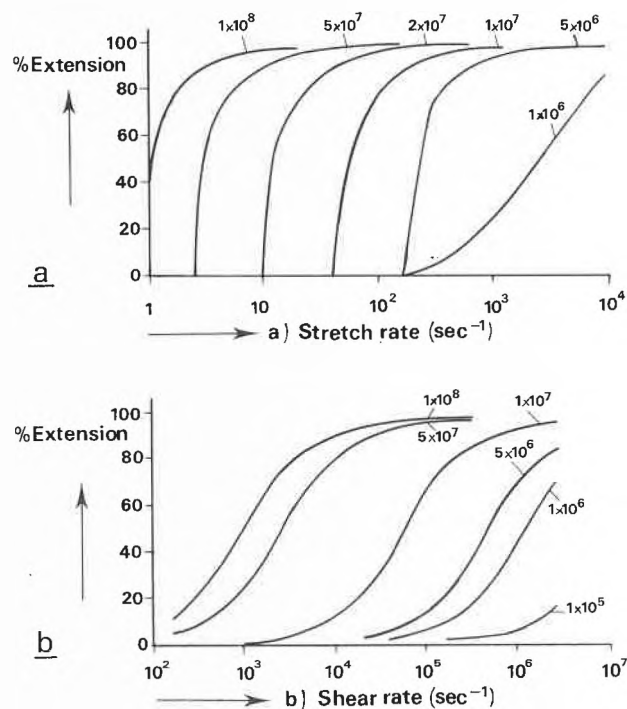


Fig. 6: Percentage extension of a polymer solution caused by different deformations (at 100°C):

a. as a function of the stretch rate (for various molecular masses)  
b. as a function of the shear rate (for various molecular masses)  
(Calculations by *McHugh* [28]).

They illustrate the enormous difference between shear and stretch. Stretch forces are far more conducive to chain extension and hence to fibrous nucleation than shear forces.

It is clear that the extension must be maintained until the melt has solidified by crystallization. For spherulitic crystallization this would require residence times of 0.5–50 s (0.5 for PE and 50 for PETP), which excludes normal spherulitic crystallization for most polymers, since only fractions of seconds are available in practice.

It is therefore fortunate that another type of crystallization, that of the microfibrillar crystallite, is the dominant mode in stress-induced crystallization.

This is due to the fact that under tension threadlike row-nucleation is favoured.

The theory of stress-induced nucleation is not yet sufficiently developed but an interesting approach was made by *Kobayashi* and *Nagasawa* [24].

They calculated the acceleration of nucleation by means of simple elongation in the ideal case where there is no relaxation after elongation.

They found that the nucleation and hence the crystallization may be orders of magnitude higher than in spherulitic crystallization.

We shall now discuss the different forms of stress-induced nucleation. These are:

*A. Starting from the liquid state:*

1. Flow-induced crystallization from solutions
2. Spinning with high-speed winding from the melt

*B. Starting from the solid state (in thread form)*

1. Cold drawing of spun threads
2. Cold drawing followed by annealing under tension
3. "Superdrawing" of spun threads

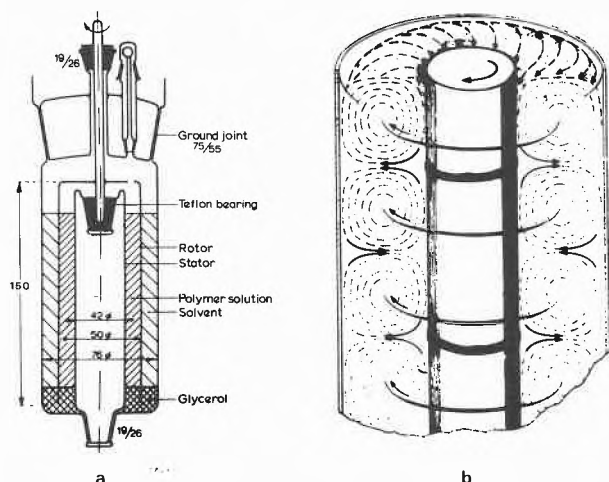
Finally, some attention will be paid to a new phenomenon connected with stress-induced crystallization:

*C. Hard-elastic fibres.*

*4.2 Stress-induced crystallization, starting from the liquid state*

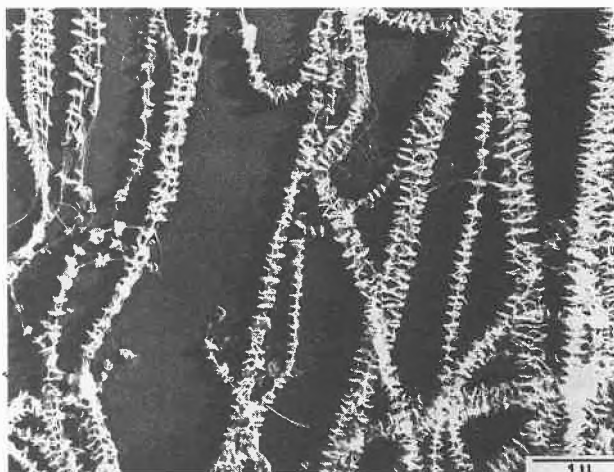
*4.2.1 Flow-induced crystallization from solutions*

My countryman *Pennings* [31–36] succeeded in producing threads of polyethylene, consisting of a core of highly extended chains; his technique was to induce extension forces by rotating a cylindrical rotor within a cylindrical stator. The polyethylene solution was between the two cylinders and the overall structure of the resulting yarn was the Shish-Kebab\* (fig. 7, 8 and 9). In this process a similar fractionation according to molecular weight has been observed as in high-pressure crystallization.

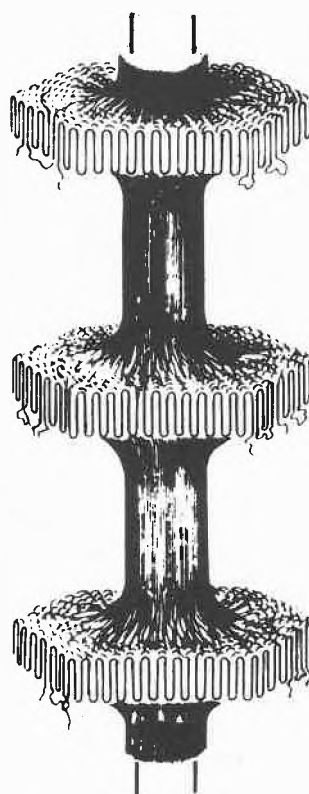


**Fig. 7:** Crystallization apparatus used by Pennings (1970)  
 a. Crystallization apparatus comprising a glass vessel, a stator and a rotor, used by *Pennings* for studying the effect on crystallization of simple shear flow and of *Taylor* vortices, with the polymer solution being confined between rotor and vessel wall, respectively.  
 b. Exploded view of the coaxial cylinders under the conditions of crystallization. The dashed lines represent the streamlines of the *Taylor* vortices. Fibrous rings revolving around the stirrer in the vortex cores are depicted by the solid lines. Fibrous rings are seen to have wrapped around the stirrer in two positions where the fluid moves towards the vessel wall.

\* Shish Kebabs have also been observed in experiments without any stirring. For example, by washing polyethylene powder with xylene (*Jamet and Perret* [20]) and by crystallizing nylon 4 from a glycerol/water mixture (*Sakaoku, Clark and Peterlin* [39]).



**Fig. 8:** Electron micrograph of polyethylene "Shish kebabs" (*Pennings et al.* [33]).



**Fig. 9:** Schematic representation of the "shish kebab" structure (*Pennings et al.* [33]).

In recent work, *Pennings* applied a technique to produce polyethylene fibres with a very high tensile modulus. In this method the thread grows continuously from a 0.4% solution of high-molecular mass polyethylene ( $\approx 1.5 \cdot 10^6$  kg/kmol) at 120 °C; the fibrous crystal is wound on the rotor at a speed of up to 0.5 cm/s (0.3 m/min), and has a modulus of up to 50% of the theoretically attainable value, viz. 100 GN/m<sup>2</sup>!

Other methods of flow-induced crystallization use extension forces between jets or within a symmetrical

4-roller system first employed by Taylor (fig.10). Important investigations in this area have been made by Frank and Keller et al. [22, 23] and Torza [45].

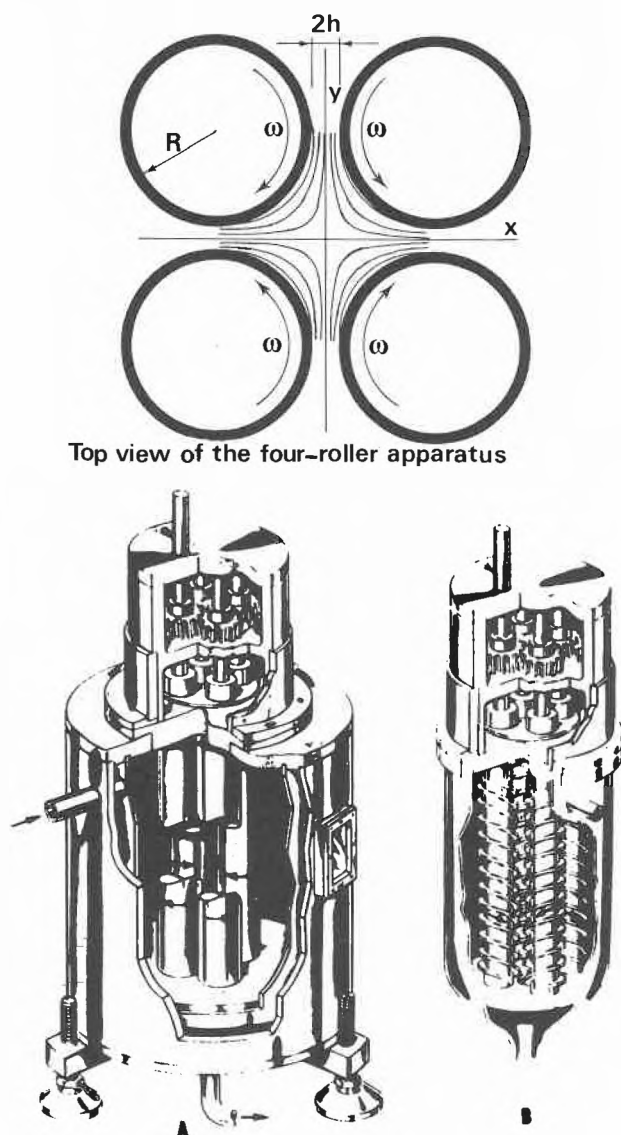


Fig. 10: The four-roller apparatus according to Torza [45]  
 a. Top view  
 b. Perspective view (A) and schematic representation of possible extruder head (B)

#### 4.2.2 Spinning with high-speed winding

Especially polymers with a moderate rate of crystallization exhibit a very strong dependence of their physical structure on the rate of extension during spinning, i.e. on the winding speed.

Polyethylene terephthalate, PETP, is a good example. At winding speeds below 35 m/s (about 2000 m/min) the yarn as spun is nearly amorphous, whereas when wound at very high speeds of more than 100 m/s (e.g. at 7000 m/min) it contains well-developed crystallites of closely packed molecules. Fig. 11 presents the density, the sonic modulus (Young's modulus measured at a frequency of 10 kHz) and the crystallinity as a

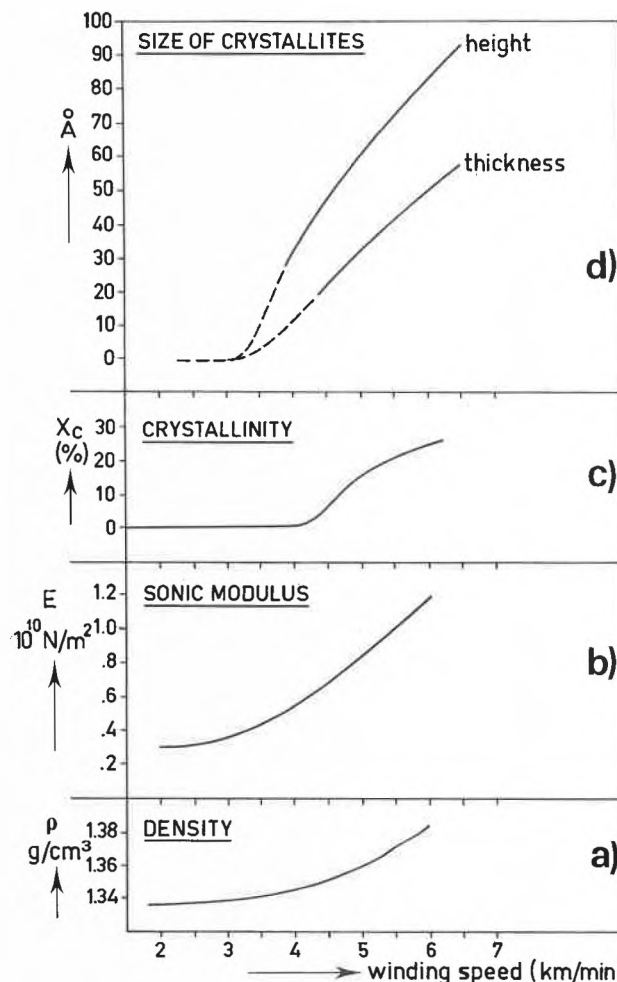


Fig. 11: Physical constants of PETP yarns wound at various speeds (Data of Heuvel and Huisman [18]).

function of winding speed. These data were obtained by my former collaborators Drs. Heuvel and Huisman [18].

Residence times of the real drawing are extremely short: some milliseconds; compared with the normal half-time of crystallization ( $t_{1/2}$  of the order of 50 s) it is clear that the crystallization process during spinning with high-speed winding is many decades faster than that in the isotropic melt.

Fig. 11 d presents the size of the crystallites, as obtained by X-ray analysis, as a function of winding speed; a very schematic model of the chain structure based on these data is presented in fig. 12.

It is to be expected that (with respect to orientation) not only the winding speed but also the molecular weight, the molecular weight distribution, the temperature and pre-heating time of the melt, the shape of the spinneret, the way of cooling and other parameters will influence the crystalline structure.

#### 4.3 Stress-induced crystallization starting from the solid state

##### 4.3.1 "Cold" drawing of spun threads

The conventional way to effect stress-induced crystal-

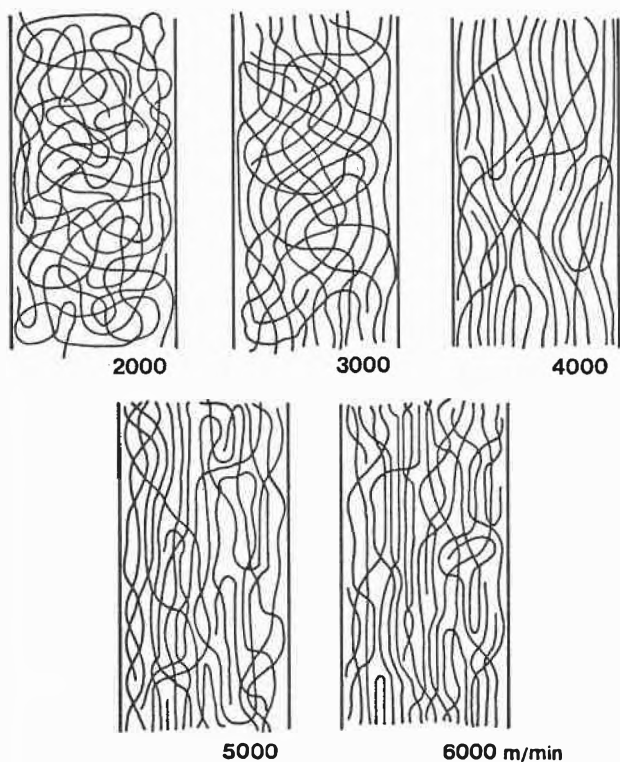


Fig. 12: Proposed molecular arrangements in yarns wound at various speeds as suggested by Heuvel and Huisman [18].

lization is "cold" drawing, i.e. drawing with the formation of a "neck". To achieve this, the yarn should have a temperature in the neighbourhood of  $T_g$ .

Some polymers, like PETP, are spun in a nearly amorphous state or show a low degree of crystallinity. In other polymers, such as nylon, the undrawn material is already semi-crystalline. In the latter case the impact of extension energy must be sufficient to "melt" the folded chain blocks (lamellae); in all cases unoriented material has to be converted into oriented crystalline material. In order to obtain high-tenacity yarns, the draw ratio must be high enough to transform a fraction of the chains in more or less extended state.

An interesting model of the possible structure of semi-crystalline yarns is that given by Prevorsek et al. [38], and shown in fig. 13.

It consists of fibrils with a definite long period and thickness, consisting of crystallites characterized by a height of about 5 nm and a thickness of the order of 6 nm. Prevorsek supposes that along the fibrils a number of extended tie molecules are present, this number being responsible for the strength; at higher draw ratios the fraction of extended tie molecules increases.

My collaborator Dr. Van der Meer [50] made a systematic study of the influence of the applied draw ratio  $\Lambda$  on the properties of PETP yarns. Fig. 14 presents a survey of his results.

4.3.2 Cold drawing followed by annealing under tension  
The "complete" conventional process to "steer" the

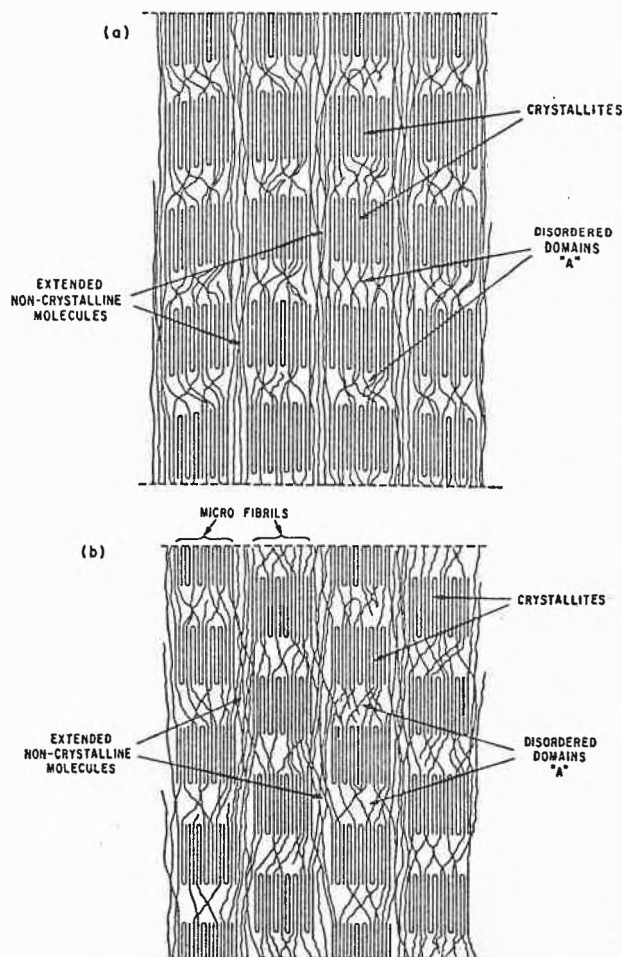


Fig. 13: Structure model of (a) nylon fibres; (b) PETP fibres (fibre axis vertical) as suggested by Prevorsek [38].

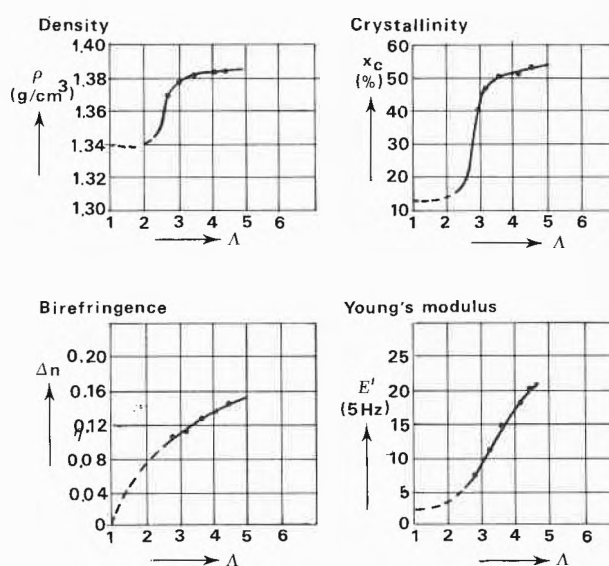


Fig. 14: Physical data of a polyester drawing series as a function of the drawing ratio (after Van der Meer [50]).

crystalline structure of a yarn involves the sequence: spinning—drawing—heat treatment (annealing).

As already mentioned, a PETP yarn, when spun at

“usual” velocities (< 2000 m/min winding speed) is an almost amorphous body. After drawing (at about 75°C) the crystallinity increases to about 0.2 and the size of the crystallites is about 3 nm in width and 5 nm in height. In order to increase the crystallinity these drawn yarns may be annealed under tension, the annealing taking place at temperatures varying from 125 to 225°C (hot plate).

A remarkable problem manifests itself: in dyeing the annealed yarns a very characteristic minimum in dye uptake was found, corresponding to an annealing temperature of about 200°C. With nylon yarns such a minimum has never been found! It was therefore interesting to investigate the structure morphology, also with respect to the interpretation of this dyeing behaviour.

Annealing under tension changes the values of the crystallinity and the crystallite sizes as shown in Fig. 15, constructed on the basis of data from a systematic investigation by Huisman and Heuvel [19].

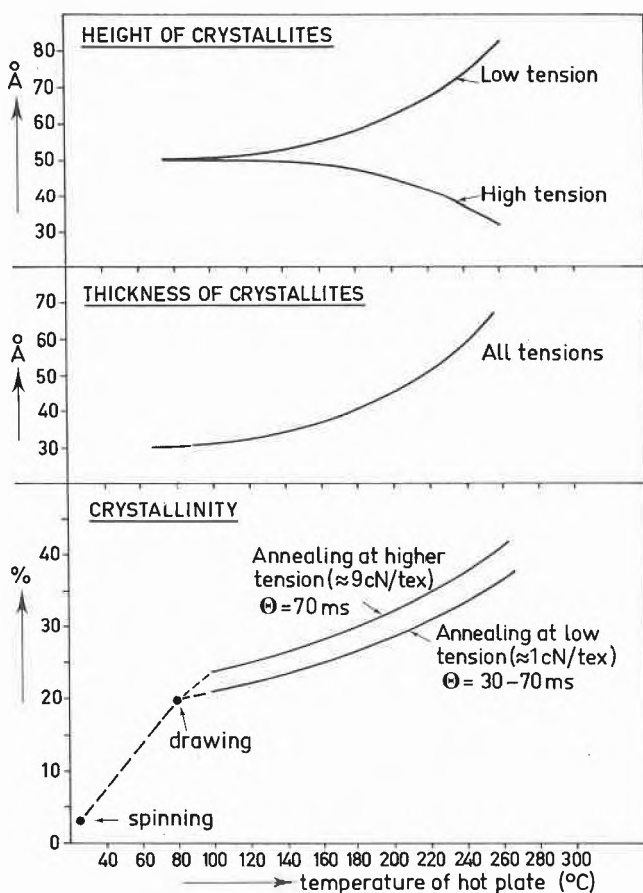


Fig. 15: Change of crystalline morphology of PETP yarns by annealing under tension (data from Huisman and Heuvel [19]).

Temperature proved to be by far the most important factor for the crystallization behaviour, but time and tension also influence the growth of crystals to a certain extent.

Generally speaking, PETP yarns (and yarns with a

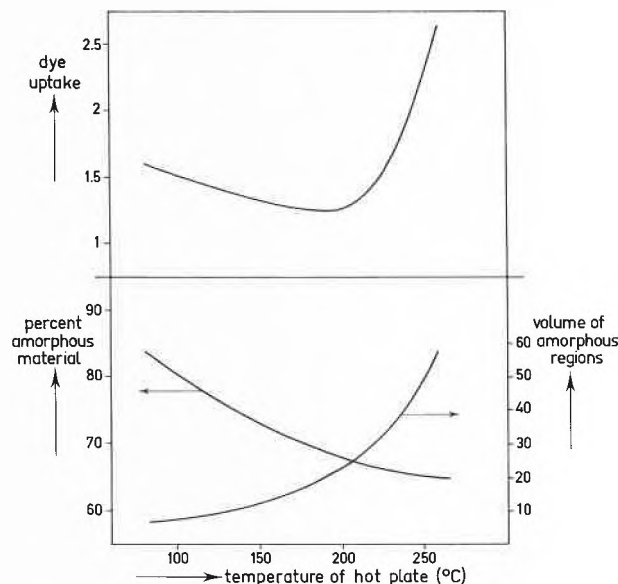


Fig. 16: Interpretation of the dye uptake of PETP yarns after annealing at various temperatures (suggested by Huisman and Heuvel [19]).

moderate rate of crystallization in general) show a low crystallinity which is built up of many small crystallites, if the yarns are annealed at low temperatures; if annealed at a high temperature, the yarns are composed of fewer but bigger crystallites, together with larger adjacent regions; the overall crystallinity becomes moderately high (about 40%). So there clearly are two opposite and counter-acting factors in the annealing process as a function of temperature (fig. 16): a decrease of the fraction of amorphous material and at the same time an increase in the size of the individual amorphous regions. Fig. 17 presents a schematic picture. Since dyeing takes place in the amorphous regions, we now understand that there must be an annealing temperature where the dyestuff uptake passes through a minimum: the decrease of the amorphous content reduces the dye absorption, the increase of the acces-

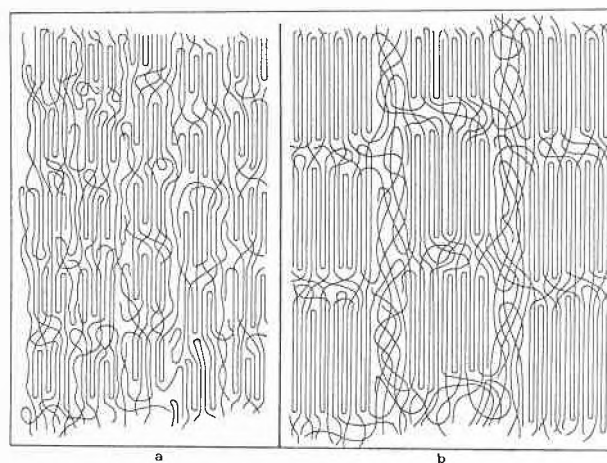


Fig. 17: Schematic yarn structures formed at: a. low annealing temperatures b. high annealing temperatures (suggested by Huisman and Heuvel [19]).

sibility to the rather large dyestuff molecules facilitates the transport by diffusion.

This is a very important conclusion for practice. The fact that nylon yarns do not show this minimum results from their higher rate of crystallization; immediately after spinning and drawing the final degree of crystallinity is already obtained and annealing only increases the size of the crystalline and amorphous regions without changing the overall degree of crystallinity. So the accessibility increases with the annealing temperature.

#### 4.3.3 "Superdrawing" of spun threads or films

As mentioned before, the conventional drawing process leads to the well-known fibrillar structure which still contains a majority of folded chains (fig.13). In drawing above the "natural" draw ratio further unfolding takes place. Such a process at very high draw ratios must be conducted with the utmost care since critical concentrations of stress on the folded chain surface of the crystal blocks must be avoided: they lead to fracture. The superdrawing can be carried out in one and two stages.

The two-stage superdrawing consists of a normal fast drawing process as a first stage, followed by a second stage: a slow drawing process to very high draw ratios. Spectacular results have been obtained with two-stage drawing of polyoxymethylene by *Clark and Scott* [10]. In the first stage the polymer is drawn to the natural draw ratio of about 7. The second stage takes place at a very low velocity (50% elongation per minute) up to an ultimate draw ratio of about 20. The optimum temperature for the second step is about 30°C below the standard melting point. A modulus of 35 GN/m<sup>2</sup>, about 70% of the theoretical value has been obtained in this way. The drawn material did not show folded chain periodicity anymore.

Very high draw ratios can also be obtained by extremely careful one-stage drawing. *Capaccio and Ward* [7, 8] obtained with polyethylene draw ratios up to 30, and moduli up to 70 GN/m<sup>2</sup> have been reported.

*Sheehan and Cole* [43] drew polypropylene at a speed of 2 cm/s in a glycerol bath of 135°C and obtained draw ratios up to 50 resulting in a modulus of about 15 GN/m<sup>2</sup> (30% of the theoretical value).

Up till now superdrawing has not been applied in practice.

#### 4.4 Hard elastic fibres

A few words should be devoted to an interesting phenomenon connected with stress-induced crystallization: the so-called hard elastic fibres. They were discovered and explored during the last ten years and show a unique combination of rubber-like, high-elastic recovery from large deformations, with a relatively high modulus and tenacity as normally found in semi-crystalline fibres.

*Statton* and his coworkers [44] recently gave a com-

prehensive survey of this interesting new group of materials. They introduced the terms "springy polymers" and "springiness". The phenomenon has been discovered in the laboratories of Celanese and DuPont. Especially the polymers polyoxymethylene, polypivalolactone and polypropylene exhibit springiness.

It is remarkable that these are all polymers with a helical conformation in the extended state.

Under appropriate processing conditions stress-induced crystallization of these polymers results—after annealing—in springiness. The exact morphology necessary for springiness is extremely sensitive to the processing parameters such as spinning and quenching temperatures, shear rate, draw down ratio and annealing conditions (temperature and time). The elastic recovery behaviour is optimal if the spinning temperature is as low as possible and the annealing temperature as high as possible.

Fig.18 presents a typical stress-strain curve. Springy materials are capable of maintaining their high-elastic recovery to low temperatures, e.g. below the glass transition. During extension the porosity of the material increases; obviously voids are created upon deformation, comparable with crazing in completely amorphous polymers.

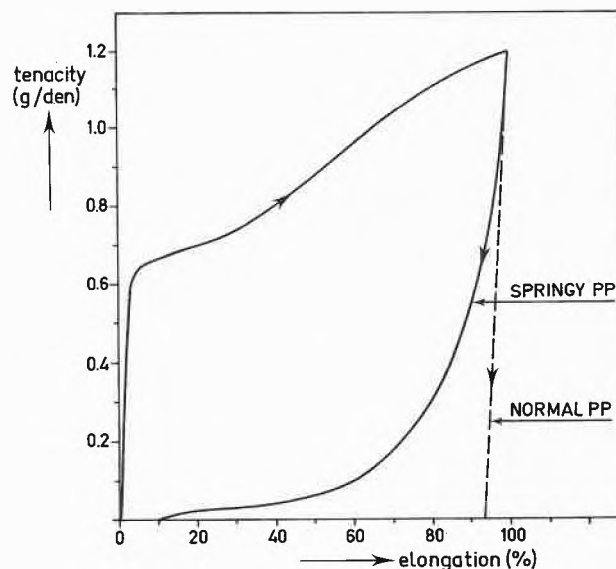


Fig. 18: Stress-strain diagram of "Springy" polypropylene.

Repeated extension lowers the yield point, but the material can be rehealed by allowing a certain recovery time. Extensive drawing finally destroys the springiness. Research on the kinetics of the retraction process revealed that both energetic and entropic contributions are present, although energetic retraction forces are dominant (in contra-distinction to what happens in elastomers).

The exact mechanism is still unknown. It is supposed that lamellar bowing takes place due to either bending of the crystallites or shearing of the chains within lamellae. All models developed to describe the springi-

ness assume some sort of tie molecules or interlamellar connections.

Fig. 19a presents one of the most probable models based on interlamellar tie molecules. Fig. 19b gives virtually the same idea but now in the language of the paracrystalline model.

### 5. Concluding remarks

We are now in a position to summarize and conclude. It will be clear that the way of crystallization and its

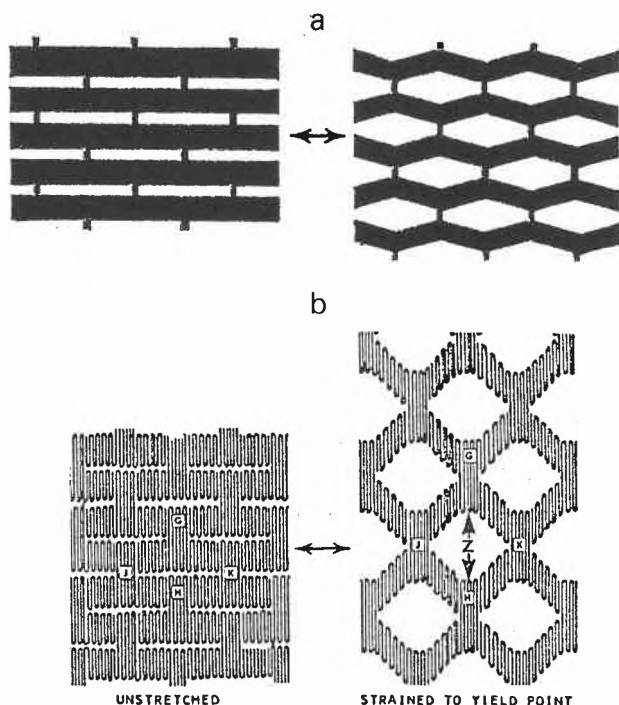


Fig. 19: Models for the interpretation of the elastic behaviour of hard elastic fibres as suggested by E. S. Clark [9] (from Statton, Cannon and McKenna [9]).

degree and morphology are factors that have an enormous influence on the properties of the final product. The "free", unstressed or quasi-isotropic crystallization leads to spherulitic products; they are strong and tough as long as the spherulites are very small, they are brittle if the spherulites become large.

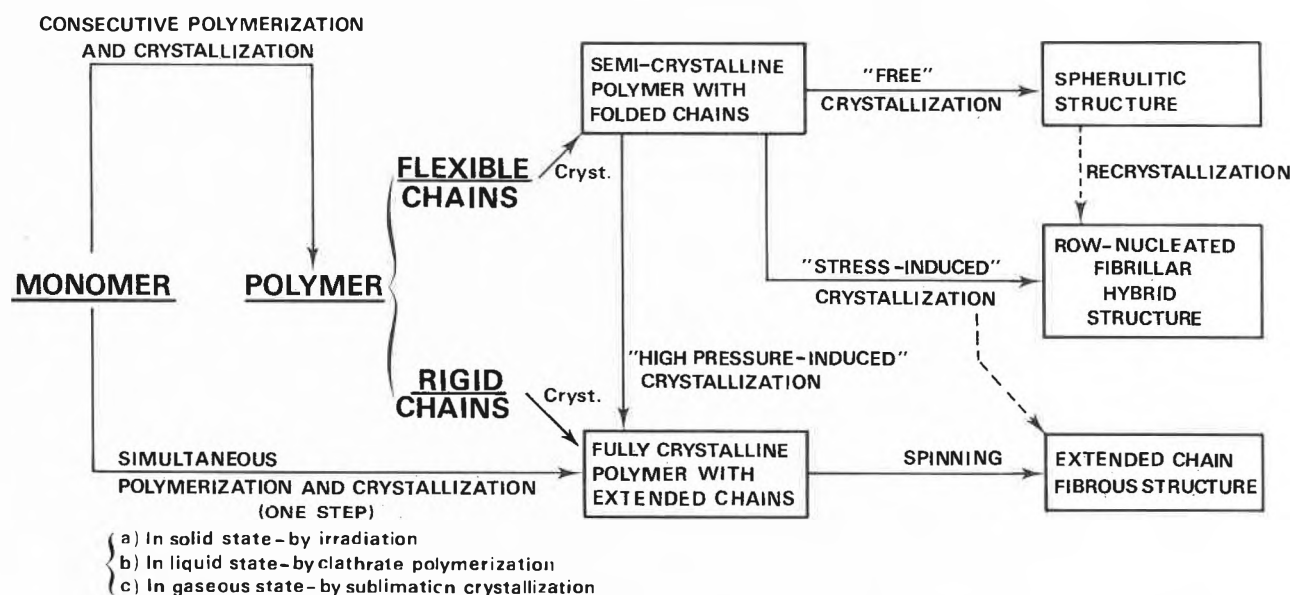
The understanding of this way of crystallization is rather well advanced, so that, for "normal" polymers we are able to predict with a fair amount of accuracy, the rate of crystallization and the approximate (average) size of the spherulites for an arbitrary set of operating conditions.

The "high pressure induced" crystallization leads to a structure of mosaic crystals in which the molecular chains are extended. Due to the random orientation these products are very brittle and have no commercial value. It would be interesting to start from oriented material and to maintain orientation by performing the pressure re-crystallization under tension.

The "stress induced" crystallization leads to a completely different type of morphology, viz. the microfibrillar structure, normally with a row-nucleated core. Tensile stresses are far more important than shear stresses.

Products with a fairly high modulus and high tenacity in the direction of orientation can be obtained. The rate of nucleation in this type of crystallization is some orders higher than in spherulitic crystallization.

The "high-speed spin-winding" and the "high speed (cold) draw-winding" processes of modern fibre technology belong to this group, although they do not yet provide products of very high modulus (i.e. in the neighbourhood of theoretical values). These extremely high moduli can only be obtained in laboratory techniques; for some polymers under extreme conditions (e.g. "superdrawing") moduli up to 50% of the theoretical values may be obtained.



Scheme 3: Ways of crystallization of polymers.

Scheme 3 presents a survey of all the available methods. The simultaneous polymerization and crystallization in one step has not been discussed here, since it is outside the theme of this paper.

It has not yet obtained technical and commercial interest.

The other methods of scheme 3 will be clear in themselves after my previous discussion of them.

#### Acknowledgement

The author wishes to thank his former colleagues of the Akzo Research Laboratories at Arnhem, especially Drs. Boon, Heuvel, Huisman and Juijn for stimulating discussions and critical reading of the manuscript.

#### References

- 1 Basset, D. C. and D. R. Carder: *Phil. Mag.* 28 (1973) 513, 535.
- 2 Basset, D. C. and B. Turner: *Phil. Mag.* 29 (1974) 925.
- 3 Becker, R. and W. Döring: *Ann. Physik* 24 (1935) 719; 32 (1938) 128.
- 4 Binsbergen, F. L.: *Kolloid Zeitschrift* 237 (1970) 289, 389.
- 5 Boon, J.: Thesis Delft Univ. of Techn., 1966.
- 6 Boon, J., G. Challa and D. W. van Krevelen: *J. Polymer Sci. A2*, 6 (1968) 1791, 1835.
- 7 Capaccio, G. and J. M. Ward: *Nature* 243 (1973) 143.
- 8 Capaccio, G.: *Pol. Eng. Sci.* 15 (1975) 219; *Polymer* 16 (1975) 239, 469.
- 9 Clark, E. S.: in "Structure and Properties of Polymer Films", R. W. Lenz and R. S. Stein Eds., Plenum Press, New York 1973.
- 10 Clark, E. S. and L. S. Scott: *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 682.
- 11 Frank, F. C., A. Keller and M. R. Mackley: *Br. Pat.* 29 840/72; *Polymer* 12 (1971) 467.
- 12 Gandica, A. and J. H. Magill: *Polymer* 13 (1972) 595.
- 13 Hoffmann, J. D.: *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 1192.
- 14 Hoffmann, J. D. and J. J. Weeks: *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 1723.
- 15 Hoffmann, J. D.: *SPE Trans.* 4 (1964) 315.
- 16 Hoffmann, J. D. and J. J. Weeks: *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 4301.
- 17 Hoffmann, J. D.: *Ind. Eng. Chem.* 58 (2) (1966) 41.
- 18 Heuvel, H. M. and R. Huisman: Paper Techn. Conf. Fiber Soc. Asheville N.C., May 19, 1977.
- 19 Huisman, R. and H. M. Heuvel: *J. Appl. Polymer Sci.* (1978) in press.
- 20 Jamet, M. and Perret, R.: *CR. Acad. Sci. Ser C* 277 (1973) 941.
- 21 Juyn, J. A.: Private communication (1966).
- 22 Keller, A. and M. R. Mackley: *Polymer* 14 (1973) 16.
- 23 Keller, A. and M. R. Mackley: *Pure Appl. Chem.* 39 (1974) 195.
- 24 Kobayashi, K. and T. Nagasawa: *J. Macromol. Sci.; Phys. B4* (1970) 331-45.
- 25 Magill, J. H.: *Polymer* 2 (1961) 221; 3 (1962) 43; *J. Polymer Sci. A2*, 5 (1967) 89.
- 26 Mandelkern, L.: "Crystallization of Polymers", McGraw Hill, New York 1964.
- 27 Mandelkern, L., N. L. Jain and H. Kim: *J. Polymer Sci. A2*, 6 (1968) 165.
- 28 McHugh, A. J.: *J. Appl. Polymer Sci.* 19 (1975) 125.
- 29 Osugi, J. and H. Hara: *Rev. Phys. Chem. Japan* 36 (1966) 28.
- 30 Pennings, A. J. and A. M. Kiel: *Kolloid Z.* 205 (1965) 160.
- 31 Pennings, A. J.: *J. Phys. Chem. Solids, Suppl. 1* (1967) 389.
- 32 Pennings, A. J., J. van der Mark and H. Booy: *Kolloid Z.* 236 (1970) 99.
- 33 Pennings, A. J., J. van der Mark and A. M. Kiel: *Kolloid Z.* 237 (1970) 336.
- 34 Pennings, A. J., C. Schouteten and A. M. Kiel: *J. Polymer Sci. C* 38 (1972) 167.
- 35 Pennings, A. J., A. Zwijnenburg and R. Lageveen: *Kolloid Z.* 251 (1973) 500.
- 36 Pennings, A. J.: Private communication (1977).
- 37 Peterlin, A.: *Polym. Sci. Technol.* 1973 no. 1, 253; *J. Macromol. Sci., Phys. B8 (1-2)* (1973) 83; *J. Mater. Sci.* 6 (1973) 490.
- 38 Prevorsek, D. C. and Y. D. Kwon: *J. Macromol. Sci., Phys. B* 12 (4) (1976) 447-485.
- 39 Sakaoku, K., H. G. Clark and A. Peterlin: *J. Polymer Sci. A2*, 6 (1968) 1035.
- 40 Sakurada, J., T. Ito and K. Nakamae: *J. Polymer Sci. C* 15 (1966) 75.
- 41 Sakurada, J. and K. Kaji: *J. Polymer Sci. C* 31 (1970) 57.
- 42 Sharples, A.: "Introduction on Polymer Crystallization", Arnold, London, 1966.
- 43 Sheehan, W. C. and T. B. Cole: *J. Appl. Polymer Sci.* 8 (1964) 2359.
- 44 Statton, W. O., S. L. Cannon and J. B. McKenna: *J. Polymer Sci., Macromol. Rev.* 11 (1976) 209.
- 45 Torza, S.: *J. Polymer Sci., Pol. Phys. Ed.* 13 (1975) 43.
- 46 Treloar, L. R. G.: *Polymer* 1 (1960) 95.
- 47 Turnbull, D. and J. C. Fisher: *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 71.
- 48 Van Antwerpen: Thesis Delft Univ. of Techn., 1971.
- 49 Van Antwerpen and D. W. van Krevelen: *J. Polymer Sci., Polymer Phys.* 10 (1972) 2409, 2423.
- 50 Van der Meer, S. J.: Thesis Delft Univ. of Techn., 1970.
- 51 Van Krevelen, D. W. and P. J. Hoftyzer: *Angew. Makromol. Chem.* 52 (1976) 101.
- 52 Von Falkai, B.: *Makromol. Chem.* 41 (1960) 86.
- 53 Wunderlich, B. and T. Arakawa: *J. Polymer Sci. A* 2 (1964) 3697.
- 54 Wunderlich, B., C. L. Grüner and R. C. Bopp: *J. Polymer Sci. A* 2, 7 (1969) 2099.
- 55 Wunderlich, B.: *Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 49.

## Vortragsreferate

### Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie Basel

#### Jubiläumstagung vom 31.3.-1.4. 1978 in Rigi-Kaltbad aus Anlass des 25jährigen Bestehens der Gesellschaft

Die ca. 65 Teilnehmer, Mitglieder und Gäste aus dem In- und Ausland, werden am Nachmittag des 31.3. vom Präsidenten der Gesellschaft, Dr. J. T. Clerc, begrüsst. Vorstandsmitglied Prof. H. Brandenberger führt die Hauptreferenten der Tagung, die Professoren E. C. Horning und M. Horning vom Texas Medical

Center, Houston, ein und übernimmt die Leitung des wissenschaftlichen Programms.

Der erste Teil des Vortragsprogramms steht unter dem Thema: «Heutiger Stand und zukünftige Entwicklung der Kombinationsverfahren Chromatographie-Spektrometrie» und beginnt mit dem Vortrag von Prof. Dr. E. C. Horning über: «New instrumental combinations involving chromatography and mass spectrometry».

An den Vortrag schliesst sich eine Forumdiskussion an, worin die erwähnten massenspektrometrischen Messtechniken sowie

ganz allgemein Kopplungsmöglichkeiten von chromatographischen Trennmethode und spektrometrischen Detektionsmethoden diskutiert werden.

Festlicher Höhepunkt der Tagung bilden ein Bankett, verbunden mit einer von Vorstandsmitglied Dr. H. Wagner gehaltenen Festrede über die Entstehungsgeschichte der Gesellschaft und die zurückliegenden 25 Jahre des Gesellschaftslebens.

Der erste Tag wird beschlossen mit Tanz und geselligem Beisammensein.

Der zweite Teil des wissenschaftlichen Programms beginnt nach dem Frühstück mit einem Vortrag von Prof. M. Horning: «A comparison of several instrumental methods (Emit, LC, GC-MS) for the analysis of drugs in body fluids» und wird fortgesetzt mit Beiträgen aus den Reihen der Mitglieder.

Es werden folgende Kurzvorträge gehalten:

Prof. R. W. Frei: «Ein Beitrag zur Bestimmung von Adrenalin in Blutplasma mittels HPLC».

Dr. R. Knutti, Ch. Balsiger: «Analytische Probleme bei der routinemässigen Bestimmung von Quecksilber in Urin von Quecksilber exponierten Arbeitern».

H. Frohofer: «Fortschritte bei der gravimetrischen C/H-Analyse».

Prof. Dr. H. Brandenberger, D. Frangi-Schnyder, U. Amsler: «Positive Aspekte der Negativ-Ionen Massenspektrometrie».

Prof. W. Haerdi: «Contribution a l'analyse des éléments traces dans les eaux naturelles».

Die Tagung endet gegen 13.00 Uhr mit einem Schlusswort des Präsidenten.

R. Kübler

## Basler Chemische Gesellschaft

13. Juli 1978

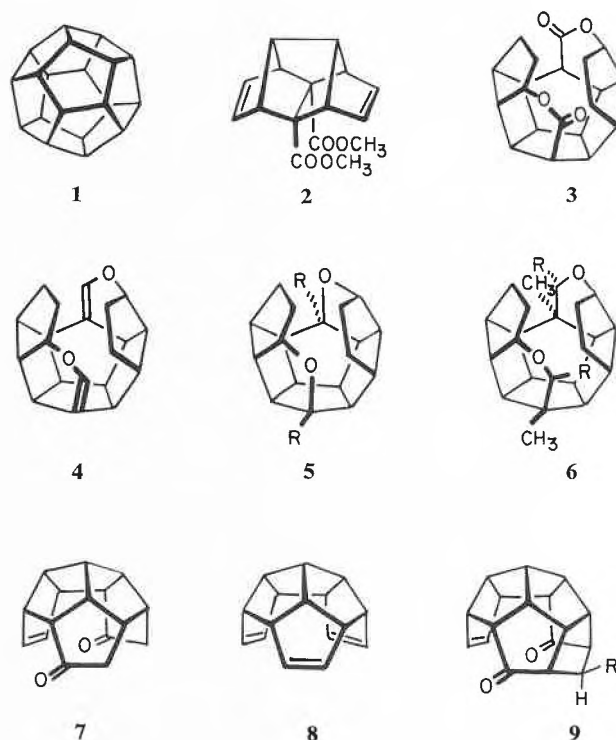
Prof. Dr. Leo A. Paquette, The Ohio State University, Department of Chemistry, Columbus, Ohio/USA

### Quest for the Pentagonal Dodecahedrane

The pentagonal dodecahedrane (**1**), the most complex of the Platonic solids which held particular fascination for the ancient Greek mathematicians, has evolved as an important synthetic challenge to organic chemists. This relatively strain-free (CH)<sub>20</sub> hydrocarbon possesses an aesthetically appealing cyclopentanoïd topology comprising the highest known point group symmetry (I<sub>h</sub>, icosahedral) which encloses a cavity incapable of solvation. The tactical elaboration of **1** has been pursued by several research groups [1–3] other than our own [4], but attainment of the target objective has remained elusive.

Our recent studies have sought to devise synthetic approaches which bypass as much as possible the many entropic and steric complications which can arise, by deploying most, if not all, of the constituent carbon atoms in proper spatial relationship at early stages. By sequential treatment of sodium cyclopentadienide with iodine and dimethyl acetylenedicarboxylate at low temperature, the key intermediate **2** can be prepared in one laboratory manipulation [5,6]. In one sequence of reactions, this diester can be transformed efficiently to dilactone **3** [7] whose structure has been confirmed by three-dimensional X-ray crystal structure analysis [8]. The rapid construction of this functionalized trisecododecahedrane was realized by maintaining C<sub>2</sub> symmetry in all intermediates.

As constituted, **3** has all of its 20 carbon atoms predisposed in the proper fashion for the ultimate construction of **1**. However, this molecule is extremely susceptible to transannular cyclization under both acidic and alkaline conditions. To avoid this sensitivity, the bisdihydropyran **4** has been prepared [9]. Its diepoxide has proven to be readily isomerizable to the interesting dioxatri-



seco ring system **5** and its biscyclopropanated derivative to dimethyl substituted compounds of type **6** [9]. The task of transforming **5** and **6** to **1** is currently under active investigation.

In an alternative route, the diacid corresponding to **2** has been converted in five steps to diketone **7** which has served as a convenient precursor to the interesting C<sub>16</sub>-hexaquinacene molecule **8** [10]. The unique construction of **7** allows for the efficient preparation of a series of C<sub>17</sub> compounds of formula **9** whose further transformation to **1** is now being examined.

### Literature

- 1 R. B. Woodward, T. Fukunaga, and R. C. Kelly: J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3162.
- 2 I. T. Jacobson: Acta Chem. Scand. 21 (1967) 2235.
- 3 P. E. Eaton and R. H. Mueller: J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 1014; P. E. Eaton, R. H. Mueller, G. R. Carlson, D. A. Cullison, G. F. Cooper, T.-C. Chou and E.-P. Krebs: ibid. 99 (1977) 2751.
- 4 L. A. Paquette, W. B. Farnham and S. V. Ley: J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 7273; L. A. Paquette, I. Itoh and W. B. Farnham: ibid. 97 (1975) 7280; L. A. Paquette, I. Itoh and K. B. Lipkowitz: J. Org. Chem. 41 (1976) 3524.
- 5 L. A. Paquette and M. J. Wyvratt: J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 4671.
- 6 D. McNeil, B. R. Vogt, J. J. Sudol, S. Theodoropoulos and E. Hedaya: J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 4673.
- 7 L. A. Paquette, M. J. Wyvratt, O. Schallner, D. F. Schneider, W. J. Begley and R. M. Blankenship: J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 6744.
- 8 W. Nowacki and P. Engel: private communication.
- 9 L. A. Paquette, D. Balogh, W. Begley and D. Bremner: unpublished results.
- 10 L. A. Paquette, R. A. Snow, J. L. Muthard and T. Cynkowski: J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 1600.

# Praxis, Technik



**7. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie**

**5. Schweizerisches Treffen für Chemie**

**In den Hallen 22, 24–27 und Konferenzräumen der Schweizer Mustermesse, Basel**

**12. bis 16. September 1978**



Dr. Max Lüthi

*Bald 20 Jahre ist es her, als der Schweizerische Chemiker-Verband im September 1959 die erste ILMAC veranstaltete und die Schweizer Mustermesse auf einer Bruttofläche von 10000 m<sup>2</sup> und gegen 5000 m<sup>2</sup> Standfläche für 289 Aussteller in bester Form eine bescheidene Fachmesse organisierte. In der Folge hat das Fachmessewesen in Basel einen sehr starken Aufschwung erhalten und die ILMAC wurde eine unter vielen. An Bedeutung hat sie jedoch gar nichts eingebüsst. Durch äussere Zwänge musste sie zweimal ihren Turnus ändern, ist nun aber wieder auf den dreijährigen Turnus eingeschwenkt und fällt damit nicht in die Jahre ausländischer Grossveranstaltungen wie die ACHEMA und die INTERKAMA.*

*Die Bruttofläche ist für die diesjährige Messe auf 32000 m<sup>2</sup> und die Standfläche auf 13000 m<sup>2</sup> für gegen 350 Aussteller gestiegen. Das vornehmliche Ziel ist das gleiche geblieben. An Stelle des mühsamen und zeitraubenden Studiums der Literatur und der Prospekte, will die ILMAC in leicht übersichtlicher Form dem Chemiebeflissenen jeder Stufe und allen Interessenten für das Gebiet in sorgfältiger und instruktiver Aufmachung die Apparate, Geräte und Methoden demonstrieren (aus gegen 700 Lieferwerken), die*

*heute für rationelles und zeitgemässes Arbeiten in Laboratorien und Betrieb zur Verfügung stehen.*

*Wenn 1959 die Automatik in chemischen Betrieben eher noch in den Anfängen steckte, liegen heute die Schwerpunkte einer Fachmesse wie die ILMAC eindeutig auf der elektronischen Technologie. Gerade auf diesem Gebiet, wo das «Innere» der Geräte nicht mehr für jeden erfassbar sein kann, ist die Diskussion mit dem Fachmann am Stand und der Vergleich der verschiedenen Angebote besonders wertvoll.*

*Das Schweizerische Treffen für Chemie (Programm siehe Seite 312 dieser Nummer\*) verfolgt auch diesmal das Ziel die praktischen Erkenntnisse aus der Messe theoretisch zu untermauern und namentlich auch in neuere Formen wissenschaftlicher und technischer Tätigkeit, wie Biotechnologie einzuführen.*

*Das Schweizerische Komitee für Chemie (die Dachorganisation der chemisch-wissenschaftlichen Zusammenschlüsse in der Schweiz, die auch die Brücke zur International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC bildet) führt am ersten Tag der ILMAC (12. September, 16.30 Uhr) ein Podiumsgespräch durch. Es bildet eine Fortsetzung der Bestrebungen, die der Veranstaltung «In der Debatte: Chemie» vom Februar 1976 in Zürich zu Grunde lagen. Das Verständnis und der Überblick der Tätigkeit der Chemie soll in weiten Kreisen gefördert werden.*

*In der gleichen Zeitspanne wie die ILMAC findet in der Halle 23 (Untergeschoss, Rosental), betreut von der Schweizerischen Galvanischen Gesellschaft die 5. Internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung statt. Weitgehend handelt es sich hier ebenfalls um chemische und physikalische Probleme und damit ist die Verwandtschaft mit der ILMAC gegeben.*

*Wir sind überzeugt, dass die Veranstaltungen in den Hallen der Schweizer Mustermesse, dem Chemiker jeder Stufe, Studenten und Mittelschüler manche wertvolle Anregung zu vermitteln vermag. Wir laden sie deshalb zum Besuche herzlich ein.*

Dr. Max Lüthi  
Präsident der ILMAC

\* Zu beziehen beim Sekretariat der ILMAC, CH-4021 Basel.

## Inversvoltammetrische Bestimmung von Silber und Quecksilber in Abwasser



A. Heigl\*

Amt für Umweltschutz und  
Wasserwirtschaft des Kantons  
Thurgau, Frauenfeld

### Zusammenfassung

Es werden Methoden zur inversvoltammetrischen Silberbestimmung an einer Kohlepaste- oder an einer Glassy-Carbon-Elektrode mit Hilfe der Gleichstrom-Tast-Technik und zur Quecksilberbestimmung an einer rotierenden Goldelektrode mit der Differentialpuls-Technik beschrieben. Stark verschmutzte Abwasserproben, z. B. aus Kopierbetrieben, werden durch Kombination eines trockenen Veraschens und nachfolgender nasschemischer Oxidation in Quarzschalen für die Silberbestimmung vorbereitet. Der Aufschluss der Proben vor der Quecksilberbestimmung kann im offenen Gefäss mittels Kaliumpermanganat/Kaliumperoxodisulfat oder im geschlossenen System (Glasbombenrohr oder mit Teflon ausgekleidete Stahlbombe) mit Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid erfolgen. Die Bestimmungsgrenzen richten sich nach der Reinheit der verwendeten Chemikalien und des bidestillierten Wassers. Ohne besondere Sorgfaltsmassnahmen können jedoch Konzentrationen bestimmt werden, die etwa um den Faktor 10 unterhalb der Grenzwerte für Einleitungen in ein Gewässer gemäss der Eidg. Verordnung über Abwassereinleitungen vom 8. Dezember 1975 [4] liegen.

### 1. Geräte und Chemikalien

Für die Bestimmungen wurde ein Polarecord E 506 der Firma *Metrohm AG*, CH-9100 Herisau verwendet. Die eingesetzte Glassy-Carbon-Elektrode hat eine Oberfläche von 7 mm<sup>2</sup>, die Kohlepaste-Elektrode 50 mm<sup>2</sup>. Die sehr reine Goldelektrode (Oberfläche 19,6 mm<sup>2</sup>) dreht mit 1500 Umdrehungen pro Minute. Zur Vorbehandlung der Goldelektrode und auch für die inversvoltammetrischen Silber- und Quecksilberbestimmungen gelangt vorteilhaft der VA-Controller E 608 als Zusatzgerät zur Anwendung. Als Bezugs- und Gegenelektrode dienten zwei Silber-Silberchlorid-Elektroden in mit dem entsprechenden Elektrolyten

gefüllten Doppelfrittgefässen. Für die Vorbehandlung der Proben zur Silberbestimmung werden Quarzschalen mit etwa 50 ml Inhalt gebraucht. Für die Aufschlüsse der quecksilberhaltigen Proben unter Druck verwendeten wir eine Parr-Bombe (Nr. 4745) mit 25 ml Inhalt.

Es sind folgende Lösungen erforderlich:

- SilberstammLösung: 1,5748 g Silbernitrat (AgNO<sub>3</sub>) p. a. werden mit 200 ml bidestilliertem Wasser gelöst, mit 2 ml Salpetersäure «Suprapur» versetzt und mit bidestilliertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung enthält 1 mg Silber (in brauner Flasche aufbewahren). Andere Konzentrationen werden vor Gebrauch durch Verdünnen der StammLösung hergestellt.
- QuecksilberstammLösung: 1,0798 g Quecksilber-(II)-oxid (HgO) p. a. werden mit 10 ml Salpetersäure «Suprapur» gelöst und mit bidestilliertem Wasser auf 1000 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung enthält 1 mg Quecksilber (in brauner Flasche aufbewahren). Andere Konzentrationen werden vor Gebrauch durch Verdünnen der StammLösung hergestellt.
- Dinatrium-dihydrogen-äthylendiamin-tetraessigsäure (AeDTE-Na) 0,2 m: 7,44 g AeDTE-Na (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · 2H<sub>2</sub>O) p. a. werden mit bidestilliertem Wasser zu 1000 ml gelöst.
- Natriumthiosulfat 1 molar: 24,82 g Natriumthiosulfat-5-hydrat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O) werden mit bidestilliertem Wasser zu 1000 ml gelöst.
- AeDTE/KNO<sub>3</sub>-Elektrolyt: 10,1 g Kaliumnitrat und 0,74 g AeDTE-Na werden in bidestilliertem Wasser zu 1000 ml gelöst.
- Kaliumpermanganat: 5 g Kaliumpermanganat (KMnO<sub>4</sub>) werden in 100 ml bidestilliertem Wasser gelöst.
- Kaliumperoxodisulfat: 5 g Kaliumperoxodisulfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) werden in 100 ml bidestilliertem Wasser gelöst.
- AeDTE/Perchlorsäure Elektrolyt: 0,351 g Natriumchlorid und 0,372 g AeDTE-Na werden in bidestilliertem Wasser gelöst, mit 22 ml Perchlorsäure 60 %ig versetzt und mit bidestilliertem Wasser auf 1000 ml verdünnt.
- Etwa 30 %iges Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- Natriumoxalat ([COONa]<sub>2</sub>).
- Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Qualität «Suprapur».
- Säuremischung: 1 Volumenteil Salpetersäure, 1 Volumenteil Schwefelsäure und 3 Teile bidestilliertes Wasser.

### 2. Berechnung

Die quantitative Bestimmung erfolgt grundsätzlich durch die Zugabe von Silber- bzw. Quecksilbersalz-

\* A. Heigl, Amt für Umweltschutz und Wasserwirtschaft des Kantons Thurgau, Laboratorium, CH-8500 Frauenfeld

lösungen bekannten Gehaltes (Standard-Additionsmethode). Normalerweise wird 2- bis 3 mal aufgestockt. Da die Aufstockvolumina bei unseren Bestimmungen sehr klein waren ( $< 10 \mu\text{l}$  auf 20 ml) berücksichtigten wir die dadurch entstehende Verdünnung nicht. Es gilt dann:

$$\mu\text{g Metall im Einmass} = \frac{\mu\text{g Metall addiert} \cdot h_0}{(h_n - h_{n-1})}$$

$h_0$  = Peakhöhe vor der Standard-Zugabe

$h_n$  = Peakhöhe nach der n-ten Standard-Zugabe

Die Konzentrationsberechnung erfolgt durch Mitteln der Werte und Umrechnung auf 1000 ml Probe. Die Auswertung kann auch mittels Regressionsrechnung erfolgen. Die Blindwerte müssen berücksichtigt werden.

### 3. Die inversvoltammetrische Silberbestimmung

#### 3.1 Vorbereitung der Probe

Wie bei den polarographischen müssen auch bei den inversvoltammetrischen Bestimmungen die Abwasserproben mineralisiert werden. Anfänglich wurden die Abwasserproben nasschemisch in Kjeldahlkolben mit Schwefelsäure und Salpetersäure aufgeschlossen. Dadurch aber traten unkontrollierbare Silberverluste auf. Auch das Aufschliessen durch Eindampfen und Veraschen in Platintiegeln mit anschließendem Lösen des Glührückstandes mit Salpetersäure befriedigte für stark verschmutzte Abwässer aus Kopierbetrieben nicht ganz. Erst die Kombination eines trockenen Veraschens und einer nasschemischen Oxidation in Quarzschalen erbrachte bei einer mehrmals aufgeschlossenen Probe übereinstimmende Ergebnisse. Als dann aber mit Silberionen aufgestocktes Leitungswasser so behandelt wurde, stellten wir wieder unkontrollierbare Verluste fest. Offenbar spielte das in der vorherigen Probe enthaltene Natriumthiosulfat eine bedeutende Rolle. Diese Vermutung wurde, wie die Resultate in Tabelle 1 zeigen, bestätigt. Vor dem Eindampfen müssen pro Liter Probe etwa 50 ml 1 m Natriumthiosulfatlösung zugegeben werden, sofern das Abwasser nicht schon selber genügend Thiosulfat enthält. Dies dient gleichzeitig zur Konservierung der Abwasserprobe.

Tabelle 1: Inversvoltammetrische Silberbestimmung in Stammlösungen nach dem Aufschliessen mit und ohne vorheriger Zugabe von 1 m Natriumthiosulfatlösung

Zusatz 1 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung [ml]	Inversvoltammetrische Silberbestimmung	
	Sollwert [mg/l]	Gefunden nach dem Aufschluss [mg/l]
0	0,120	0,047
0,2	0,120	0,085
0,5	0,120	0,117
1,0	0,120	0,122
1,0	0,080	0,083
1,0	0,120	0,123
1,0	0,200	0,202

Ein Probeneinmass von höchstens 25 ml, entsprechend einem Gehalt von maximal  $250 \mu\text{g}$  Silber, wird, sofern die Probe selbst nicht genügend Thiosulfat enthält, mit 1 ml 1 m Natriumthiosulfatlösung versetzt und in einer Quarzschale auf dem Wasserbad oder im Trockenschrank zur Trockne eingedampft. Anschliessend wird die Schale während 1 Stunde im Muffelofen bei  $600^\circ\text{C}$  geglüht. Nach dem Abkühlen werden 0,5 ml Schwefelsäure konz., 5 ml Salpetersäure konz. und 2 Siedesteine zugegeben, die Schale mit einem Uhrglas bedeckt und langsam bis zum Auftreten von  $\text{SO}_3$ -Nebeln eingedampft. Nach dem Abkühlen werden nochmals 5 ml Salpetersäure zugefügt, langsam eingedampft und während 20 Minuten auf etwa  $300^\circ\text{C}$  erhitzt. Der erkaltete Aufschluss wird noch während 1 Minute mit 10 ml bidestilliertem Wasser und 0,5 ml 0,2 m AeDTE-Lösung gekocht (Aufschlussschema Abb. 1).

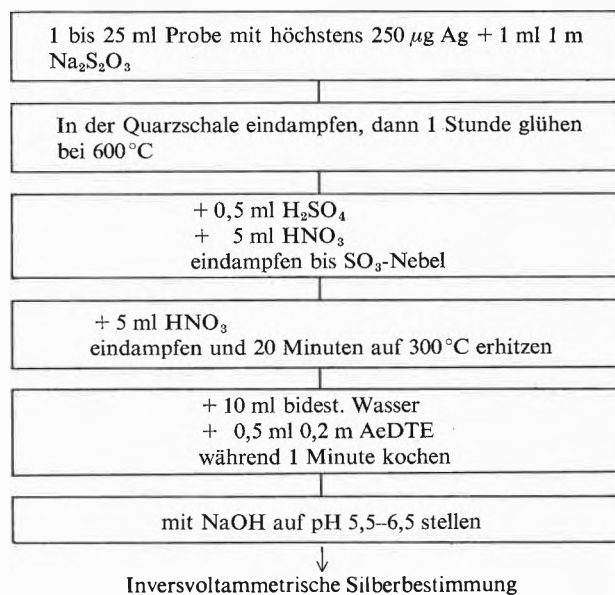


Abb. 1: Schematische Darstellung der Probenvorbereitung für die inversvoltammetrische Silberbestimmung.

#### 3.2 Wahl des Grundelektrolyten

Kaliumnitrat ist ein sehr häufig verwendeter Elektrolyt für die inversvoltammetrische Silberbestimmung [6, 7]. Wir stellten jedoch fest, dass bei der Bestimmung die Peakhöhe einer Lösung mit  $10 \mu\text{g}$  Silber pro 20 ml während je 10 Minuten um etwa 6% abnahm. Dies fällt natürlich bei den verhältnismässig langen Anreicherungszeiten von etwa 3-5 Minuten schon ins Gewicht. Die, vermutlich durch Adsorption auftretenden Verluste lassen sich durch den Zusatz des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure weitgehend verhindern. In einem AeDTE/Kaliumnitrat-Elektrolyt änderte sich die Peakhöhe während einer Stunde nicht. Die lineare Abhängigkeit zwischen Peakhöhe und Silbergehalt bleibt trotz des Zusatzes bis auf etwa  $600 \mu\text{g}$  Silber in der Polarographierzelle erhalten (Abb. 2).

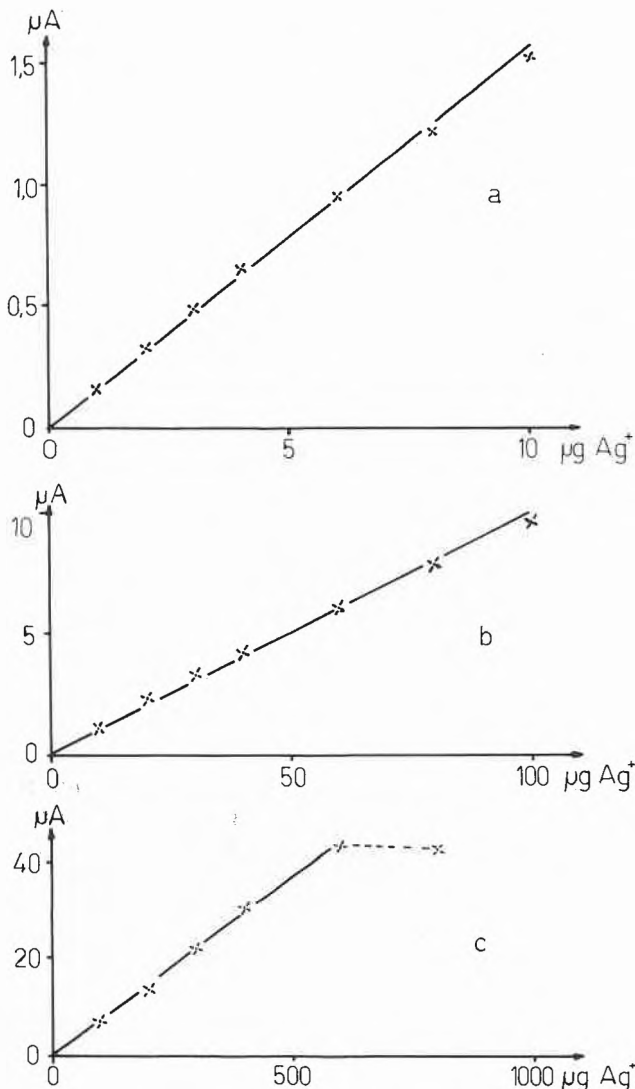


Abb. 2: Abhängigkeit der Peakhöhe in  $\mu\text{A}$  von der Silbermenge in  $\mu\text{g}$  im Einmass (20 ml).

- a) Elektrolysedauer 3 Min. mit und 1 Min. ohne Rühren
- b) Elektrolysedauer 2 Min. mit und 1 Min. ohne Rühren
- c) Elektrolysedauer 1 1/2 Min. mit und 1/2 Min. ohne Rühren

3.3 Inversvoltammetrische Bestimmung

Die erkaltete Aufschlusslösung wird in die Polarographierzelle gegeben und die Quarzschale 2mal mit je 5 ml AeDTE/Kaliumnitrat-Elektrolyt ausgespült. Anschliessend wird der pH-Wert mittels Natronlauge auf 5,5–6,5 eingestellt. Nach dem Entlüften mit Stickstoff während etwa 10 Minuten erfolgt die inversvoltammetrische Bestimmung mit Hilfe der Gleichstrom-Tast-Technik.

Arbeitselektrode: Kohlepaste- oder Glassy-Carbon-Elektrode  
 Bezugs- und Hilfselektrode: Silber/Silberchlorid in mit AeDTE/  
 $\text{KNO}_3$ -Elektrolyt gefüllten Doppelfrittgefässen  
 Elektrolysespannung:  $-0,4\text{ V}$   
 Elektrolysedauer: 3 Minuten mit Rühren (abhängig von der Höhe der zu bestimmenden Konzentration 30 Sekunden ohne Rühren)  
 Spannungsbereich (stripping):  $-0,4\text{ V}$  bis  $+0,3\text{ V}$   
 Spannungsänderungsgeschwindigkeit:  $10\text{ mV/s}$

Empfindlichkeit:

- Kohlepaste-Elektrode ( $50\text{ mm}^2$  Oberfläche): etwa  $6 \cdot 10^{-8}\text{ A/mm}$
- Glassy-Carbon-Elektrode ( $7\text{ mm}^2$  Oberfläche): etwa  $10^{-8}\text{ A/mm}$

Elektrodevorbehandlung:

- Kohlepaste-Elektrode: Vor jeder Messung und Standardzugabe Oberfläche erneuern
- Glassy-Carbon-Elektrode: Vor jeder Probe mit Aluminiumoxidpulver ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) auf Filterpapier abreiben. Vor jeder Probe und Standardzugabe 1 Minute bei  $+0,2\text{ V}$  regenerieren.

Das Peakpotential ist konzentrationsabhängig und liegt bei ungefähr  $+0,10\text{ Volt}$  (Beispiel siehe Abb. 3).

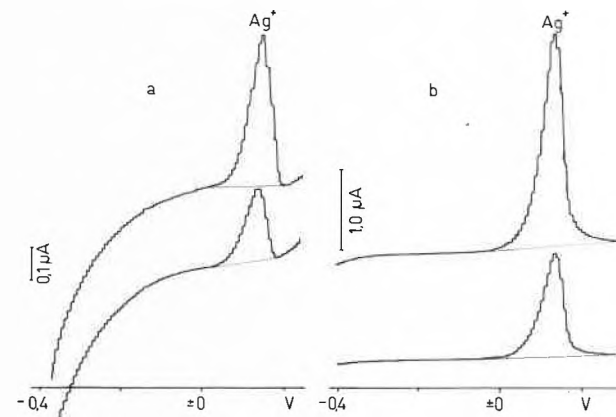


Abb. 3: Gleichstrom-Inversvoltammogramm von 10 ml einer Lösung mit  $0,10\text{ mg/l Ag(I)}$  in  $10\text{ ml AeDTE/KNO}_3$ -Elektrolyt, aufgestockt mit  $1,0\text{ }\mu\text{g Ag(I)}$ .

Elektrolysedauer: 120 s mit Rühren, 30 s ohne Rühren  
 Spannungsänderungsgeschwindigkeit:  $10\text{ mV/s}$

- a) mit Glassy-Carbon-Elektrode ( $7\text{ mm}^2$  Oberfläche)  
 Empfindlichkeit:  $10^{-8}\text{ A/mm}$
- b) mit Kohlepaste-Elektrode ( $50\text{ mm}^2$  Oberfläche)  
 Empfindlichkeit:  $4 \cdot 10^{-8}\text{ A/mm}$

4. Die inversvoltammetrische Quecksilberbestimmung

4.1 Vorbereitung der Probe

Alle Abwasserproben müssen vor der inversvoltammetrischen Quecksilberbestimmung aufgeschlossen werden. Dadurch werden einerseits Störungen durch organische Substanzen beseitigt und andererseits sollen dadurch organische Quecksilberverbindungen zerstört werden, da nur das freie Quecksilberion inversvoltammetrisch bestimmt wird. Aus der Literatur sind der saure Aufschluss mit Kaliumpermanganat und Kaliumperoxodisulfat und die Mineralisation im geschlossenen Aufschlussystem bekannt. Beide Varianten wurden durch Aufschliessen von verdünnten Merfen-Orange®-Lösungen getestet. Merfen-Orange® (Firma Zyma AG, Nyon) enthält  $0,066\text{ g Phenylquecksilberborat (C}_6\text{H}_5\text{HgBO}_2)$  bzw.  $0,0413\text{ g Quecksilber pro }100\text{ ml}$ . Zwischen den verschiedenen Aufschlussarten besteht, wie die Analysenresultate in Tabelle 2 zeigen, kein signifikanter Unterschied, wenn für den Aufschluss in der Bombe Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure verwendet wird. Bei den mit Salpetersäure unter Druck bei  $150^\circ\text{C}$  aufgeschlossenen Proben wurden immer zu hohe Quecksilberwerte gefunden. Vermutlich bleiben

irgendwelche Phenylreste zurück, die ebenfalls bei ungefähr + 0,58 Volt eine Welle ergeben.

Tabelle 2: Inversvoltammetrische Quecksilberbestimmungen von verdünnten Merfen-Orange®-Lösungen (enthält Phenylquecksilberborat) nach verschiedenen Aufschlussverfahren

Quecksilbergehalt der verdünnten Merfen-Orange®-Lösung [ $\mu\text{g/l}$ ]	Inversvoltammetrische Quecksilberbestimmung		
	Aufschluss mit $\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	Aufschluss in Bombe mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	Aufschluss in Bombe mit $\text{HNO}_3$ [ $\mu\text{g/l}$ ]
2,1	1,9	2,0	2,9
4,1	4,3	4,0	5,4/ 7,0
10,3	10,3	10,0	12,4/13,1

#### Saurer Aufschluss mit Kaliumpermanganat/Kaliumperoxodisulfat

Das Vorgehen entspricht weitgehend dem Vorschlag der «Federal Water Quality Administration» (FWQA) [1] für Wasser mit einem organischen Anteil bis maximal 1 g/l. Höchstens 75 ml Wasserprobe werden in einem Rundkolben mit 25 ml Säuregemisch ( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1:1:3$ ) und 1 bis 2 ml Kaliumpermanganatlösung (5 g  $\text{KMnO}_4/100$  ml) versetzt und 1 Stunde bei einer Temperatur von 80°C erwärmt. Anschliessend wird mit 1 ml Kaliumperoxodisulfat (5 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/100$  ml) während 1 Stunde bei 80°C nachoxidiert. Der Überschuss an Oxidationsmittel wird mit einer Spatelspitze Natriumoxalat beseitigt. Nach dem Abkühlen muss das Volumen mit bidestilliertem Wasser auf 100 ml ergänzt werden.

#### Saurer Aufschluss im geschlossenen System

Die Bedingungen, die für die verwendeten Aufschlussbomben meistens angegeben werden, müssen eingehalten werden. Insbesondere ist darauf zu achten, dass der Gehalt an organischem Material das Maximum der entsprechenden Vorschrift nicht überschreitet. Das Einmass der Abwasserprobe richtet sich deshalb nach den Angaben der Herstellerfirmen der Bomben. Unsere Versuche wurden in der «Parr-Bombe» (Nr. 4745) mit 25 ml Inhalt durchgeführt [2].

1 bis 10 ml Abwasserprobe werden im Teflon-Gefäss mit 0,5 ml 30%igem Wasserstoffsuperoxid und 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach gutem Verschliessen der Bombe erfolgt der Aufschluss während 3 Stunden bei 150°C. Bei Verwendung von Salpetersäure anstelle des Wasserstoffsuperoxides und der Schwefelsäure können störende Phenylreste zurückbleiben.

#### 4.2 Wahl der Elektrode und des Grundelektrolyten

L. Sipos, P. Valenta, H. W. Nürnberg und M. Branica [3] schlagen für die inversvoltammetrische Quecksilberbestimmung im untern ppb-Bereich zwei Goldelektroden und als Elektrolyt eine chloridhaltige Perchlor-

säure vor. Da am Polarograph E 506 nicht zwei Arbeitselektroden mit unterschiedlicher Spannung versorgt werden können, musste die Vorschrift auf eine rotierende Goldelektrode abgeändert werden. Eingesetzt wurde eine sehr reine Goldscheibe mit einem Durchmesser von 5 mm, die mit einem gleichmässig laufenden Motor mit 1500 Umdrehungen pro Minute rotierte. Vor erstmaligem Gebrauch, nach längeren Unterbrüchen oder nach Kontamination mit grösseren Silber- oder Selenmengen muss die Goldelektrode vorbehandelt werden. Dies geschieht in 10 ml bidestilliertem Wasser und 10 ml Grundelektrolyt durch wechselweises Anlegen einer Gleichspannung von + 2,0 Volt während 30 Sekunden und 0 Volt während 10 Sekunden. Nach 15 Minuten ist der Vorgang beendet. Diese Vorbehandlung wird vorteilhaft mit dem Zusatzgerät VA-Controller E 608 durchgeführt.

Der chloridhaltige Perchlorsäure-Elektrolyt eignet sich für die Quecksilberbestimmung sehr gut. Die in Frage kommenden Störionen wie Silber und Selen beeinflussen aber die Quecksilberbestimmung schon bei verhältnismässig kleinem Überschuss. Durch den Zusatz des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure bewirkt ein 20facher Überschuss an Silberionen den Quecksilberpeak noch nicht (Abb. 4). Die lineare Beziehung zwischen der Strom- und der Quecksilbermenge im 1:1 verdünnten Grundelektrolyten (0,2 m  $\text{HClO}_4$ , 0,006 m NaCl, 0,001 m AeDTE-Na) ist gewährleistet (Abb. 5).

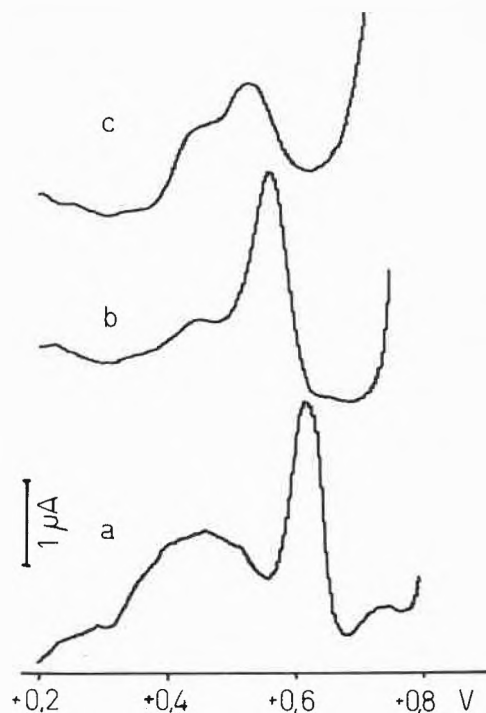


Abb. 4: Inversvoltammogramm von 10 ml einer aufgeschlossenen Probe mit etwa 0,1  $\mu\text{g}$  Quecksilber in 10 ml Elektrolyt.

- a) ohne Silberzugabe
- b) mit 2,0  $\mu\text{g}$  Ag(I)
- c) mit 4,0  $\mu\text{g}$  Ag(I)

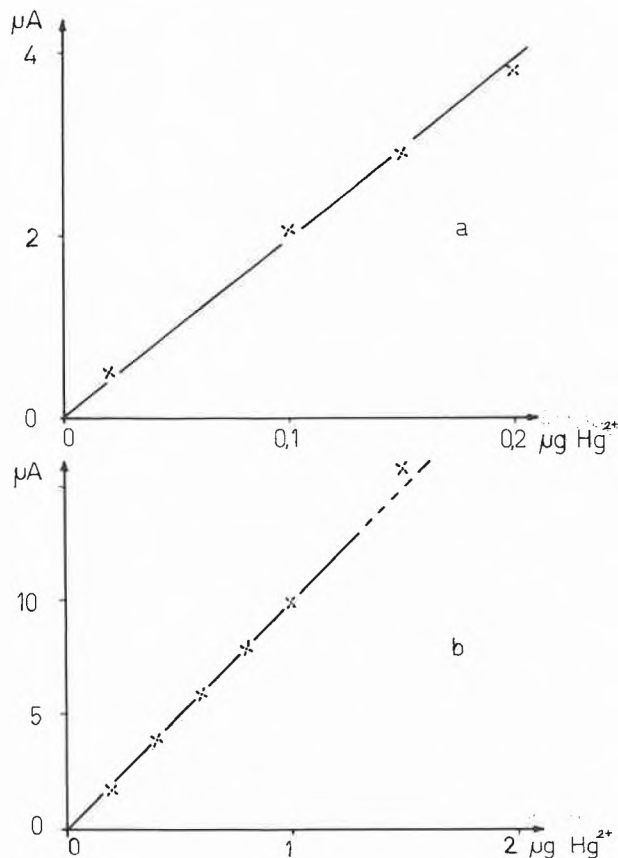


Abb. 5: Abhängigkeit der Peakhöhe in  $\mu\text{A}$  von der Quecksilbermenge in  $\mu\text{g}$  im Einmass (20 ml).

- a) Elektrolysedauer 5 Min. mit und 10 Sek. ohne Rühren
- b) Elektrolysedauer 2 Min. mit und 10 Sek. ohne Rühren

### 4.3 Inversvoltammetrische Bestimmung

10 ml der mit Kaliumpermanganat und Kaliumperoxydisulfat aufgeschlossenen Abwasserprobe werden in der Polarographierzelle mit 10 ml Grundelektrolyt (0,2 m  $\text{HClO}_4$ , 0,006 m  $\text{NaCl}$ , 0,001 m  $\text{AeDTE-Na}$ ) vermischt. Falls in einer Bombe aufgeschlossen wird, muss der Inhalt in die Polarographierzelle geleert und das Gefäß 2 mal mit je 5 ml Grundelektrolyt ausgespült werden. Das Volumen wird, wenn nötig, mit bidestilliertem Wasser auf 20 ml gebracht. Nach dem Entlüften mit Stickstoff während etwa 10 Minuten erfolgt die inversvoltammetrische Bestimmung mit Hilfe der Differentialpuls-Technik.

Arbeitselektrode: Rotierende Goldscheibe (1500 Umdrehungen/Minute)  
 Bezugs- und Hilfselektroden: Silber/Silberchlorid in mit Grundelektrolyt (0,2 m  $\text{HClO}_4$ , 0,006 m  $\text{NaCl}$ , 0,001 m  $\text{AeDTE-Na}$ ) gefüllten Doppelfritengefäßen  
 Elektrolysespannung: + 0,37 V  
 Elektrolysedauer: 5 Minuten mit Rühren (abhängig von der Höhe der zu bestimmenden Konzentration), 10 Sekunden ohne Rühren  
 Spannungsbereich (stripping): + 0,20 V bis etwa + 0,8 V  
 Spannungsänderungsgeschwindigkeit: 10 m V/s  
 Pulsamplitude: + 50 mV, Dämpfung 1  
 Empfindlichkeit: etwa  $10^{-7}$  A/mm  
 Elektrodenreinigung: Nach jeder Messung 1 Minute bei + 2,0 V

Das Peakpotential von Quecksilber liegt bei ungefähr + 0,58 V (Beispiel siehe Abb. 6).

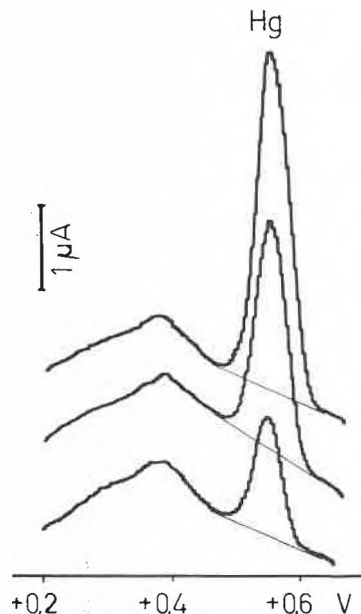


Abb. 6: Differentialpuls-Inversvoltammogramm von 10 ml einer mit  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  aufgeschlossenen, verdünnten Merfen®-Lösung mit einem Quecksilbergehalt von 0,0041 mg/l in 10 ml  $\text{AeDTE/KNO}_3$ -Elektrolyt.

Aufstockung: 2 mal mit je 0,05  $\mu\text{g Hg}$   
 Elektrolysedauer: 5 Min. mit Rühren bei + 0,368 V, 10 Sek. ohne Rühren bei + 0,368 V, Aufnahme des Inversvoltammogrammes ab + 0,20 V.  
 Spannungsänderungsgeschwindigkeit: 10 mV/s  
 Pulsamplitude: + 50 mV  
 Empfindlichkeit:  $6 \cdot 10^{-8}$  A/mm

### 5. Anwendungsbereich

Die inversvoltammetrische Silber- und Quecksilberbestimmung erfolgt in aufgeschlossenen Abwasserproben mit einem Zusatz eines Grundelektrolyten. Die Bestimmungsgrenzen hängen stark von der Reinheit der verwendeten Gefäße, Chemikalien und des verwendeten Verdünnungswassers ab. Die in Tabelle 3 an-

Tabelle 3: Bestimmungsgrenzen bei der inversvoltammetrischen Bestimmung von Silber und Quecksilber im Vergleich zu den Anforderungen an Einleitungen in ein Gewässer bzw. in eine öffentliche Kanalisation

	Bestimmungsgrenzen mit den beschriebenen Methoden [mg/l]	Anforderungen an Einleitungen	
		in ein Gewässer [mg/l]	in eine öffentliche Kanalisation [mg/l]
Silber	0,01	0,10	0,10
Quecksilber	0,0005	0,010	0,010

gegebenen Bestimmungsgrenzen im Vergleich zu den in der Verordnung über Abwassereinleitungen verlangten Grenzwerte für Einleitungen in ein Gewässer können ohne besondere Aufwendungen erreicht werden. Die Gefäße müssen, vor allem vor erstmaligem

Gebrauch mit Salpetersäure gereinigt werden. Die Elektrolysedauer kann bei sehr tiefen Blindwerten noch verlängert werden. Bei höheren Konzentrationen ist die Abhängigkeit der Peakhöhe von der Silber- bzw. Quecksilbermenge bei zu langen Anreicherungszeiten nicht mehr linear.

#### Literaturverzeichnis

- 1 F. D. Snell und L. S. Ettre: Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Volume 16, Mercury: Atomic Absorption Spectrophotometry 43–52. Interscience Publishers, New York/London/Sydney/Toronto 1972.
- 2 L. Kotz, G. Kaiser, P. Tschöpel und G. Tölg: Aufschluss biologischer Matrices für die Bestimmung sehr niedriger Spuren-

elementgehalte bei begrenzter Einwaage mit Salpetersäure unter Druck in einem Teflongefäß. Z. Anal. Chem., 260 (1972) 207–209.

- 3 L. Sipos, P. Valenta, H. W. Nürnberg und M. Branica: Applications of polarography and voltammetry to marine and aquatic chemistry, IV. A new voltammetric method for the study of mercury traces in sea water and inland waters, J. Elektronanal. Chem., 77 (1977) 263–266.
- 4 Schweizerische Verordnung über Abwassereinleitungen vom 8. Dezember 1975.
- 5 Metrohm Application Bulletin Nr. 96.
- 6 E. Temmerman und F. Verbeek: Anodic stripping voltammetry of silver in cadmium at the glassy carbon electrode, Anal. Chim. Acta, 58 (1972) 263–277.
- 7 S. P. Perone: The application of stripping analysis to the determination of silver (I) using the graphite electrodes, Anal. Chem. 35 (1963) 2091–2094.

## Moderne potentiometrische Titrierpraxis



P. Gilgen



H. Kobler \*

Metrohm AG, Herisau

#### Abstract

In modern potentiometric titrations, there are mainly two problems of special interest:

- reliable data acquisition,
- sophisticated data evaluation.

After a survey on the usual titrating equipment with its possibilities and on the involved pending problems, the very promising application of microprocessors is discussed. Further, a new solution elaborated by Metrohm, the E 636 Titroprocessor, is presented. This instrument provides the analyst with the necessary information, as

- quick survey on the complete titration run (normal or derivative curve),
- precise end-point evaluation (volumes and measured values of the end-points),
- accurate titration results (conversion to any desired quantity, including sample concentration etc.).

The outstanding features of the Titroprocessor are illustrated by some examples, demonstrating the new state-of-the-art.

\* P. Gilgen, H. Kobler, Metrohm AG, Elektronische Messgeräte für die Chemie, CH-9100 Herisau, Schweiz

### 1. Einleitung

Wie viele andere Gebiete des täglichen Lebens wurde in den letzten Jahrzehnten die Messtechnik massgebend von der Elektronik geprägt [1]. Auch die analytische Chemie profitierte von dieser Entwicklung ganz erheblich. Hochohmige Röhrenverstärker ermöglichten die pH-Wert-Messung mit Glaselektroden-Messketten. Transistoren und integrierte Bausteine bildeten (nebst günstigem Preis) die Grundlage für immer leistungsfähigere Anlogschaltungen und leiteten zur Digitaltechnik über. Heute stehen hochintegrierte Schaltungen wie Mikroprozessoren zur Verfügung, welche durch ihre vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten faszinieren. Für die automatische Titrationsauswertung werden zudem bereits die Mittel der elektronischen Datenverarbeitung genutzt.

Neben all diesen augenfälligen Erfolgen nimmt sich auf dem Laborsektor die Einführung der Kolbenbürette [2] fast bescheiden aus. Und doch wäre ohne dieses präzise Dosierorgan (mit Motorantrieb, Digitalanzeige und automatischer Hahnumschaltung) die heutige Titriertechnik nicht mehr denkbar.

Ausserdem haben die ionenselektiven Sensoren die Verbreitung der potentiometrischen Methoden stark gefördert [3].

### 2. Kommerzielle Titriergeräte

Die handelsüblichen potentiometrischen Titriergeräte – Titratoren – lassen sich nach Art der

- Messwerterfassung
- Titriermitteldosierung
- Endpunktermittlung

klassieren. Es werden drei charakteristische Grundtypen unterschieden:

#### 2.1. Endpunkt-Titratoren

Der Endpunkt-Titrator [4, 5] ist preisgünstig, arbeitet schnell und eignet sich für Titrationsen mit gut repro-

duzierbarer Messkettenspannung am Reaktionsendpunkt. Diese ist am Gerät als Sollwert einzustellen, anschliessend wird über einen Impulsregler mit angeschlossener Motor-Kolbenbürette Titriermittel so lange zudosiert, bis die aktuelle Messkettenspannung mit dem vorgegebenen Sollwert übereinstimmt (Analogmessung). Die Reglercharakteristik wird bezüglich Titrierzeit und Titriergenauigkeit mit Einstellelementen optimal an die Titrationskurve und die kinetischen Gegebenheiten angepasst. So wird bei grossem Abstand vom Sollwert und im flachen Kurvenverlauf schnell, bei abnehmendem Abstand und steilem Kurvenverlauf hingegen langsam und mit immer kleineren Volumenschritten dosiert. Ist der Sollwert erreicht, dann läuft eine (meist) einstellbare Wartezeit ab, bevor die Titration als beendet gilt. Das Resultat kann als Titriermittelverbrauch (in ml) an der Bürette unmittelbar abgelesen werden.

### 2.2. Registrierende Titratoren

Diese Gruppe der sog. Potentiographen [4, 6] zeichnet eine Titrationskurve des Messwertes (Messkettenspannung) oder der 1. Ableitung der Messgrösse als Funktion der Titriermittelzugabe (ml). Der Messwert wird als Analogsignal durch ein registrierendes pH-Meter erfasst, dessen Zeitachse mit einer Motor-Kolbenbürette synchronisiert ist. Die differenzierte Kurve wurde früher als Ableitung nach der Zeit realisiert, ist aber heute allgemein echt nach dem Volumen abgeleitet. Das Titriermittel wird mit wählbarer, gleichbleibender Grundgeschwindigkeit (quasi-kontinuierlich, d. h. in sehr kleinen Schritten) zugegeben, welche bei einem Spannungssprung in Abhängigkeit von der Kurvensteilheit vermindert wird. Für die Synchronisierung des Papiervorschubes (Zeit- bzw. Volumenachse) sind sowohl mechanische Kupplung des Bürettenantriebes als auch elektrische Kupplung über Schrittmotoren gebräuchlich. Durch Vorschaltgeräte kann der Einsatzbereich dieser Potentiographen auf viele weitere Methoden ausgedehnt werden: fotometrische, konduktometrische Titrationsen, solche mit polarisierten Elektroden usw.). Die Titrationskurve ist ein Beleg für den gesamten Titrationsverlauf. Sie wird grafisch ausgewertet; die erreichbare Genauigkeit hängt ab vom Kurvenverlauf am Endpunkt und von der Auflösung der Volumenachse.

### 2.3. Digitale Titratoren

Die digitalen Titratoren [7] ahmen die manuelle Titration nach und erfassen die Messdaten – Titriermittelvolumen und Messwertdifferenzen – als exakte Zahlenwerte in Ziffernform. Zu Beginn einer Bestimmung wird ein vorwählbares Volumen kontinuierlich zudosiert, anschliessend wird auf schrittweise Zugabe umgeschaltet. Die gleichbleibende Schrittgrösse ist ebenfalls vorwählbar. Nach jeder derartigen Titriermittel-Zugabe läuft eine einstellbare Wartezeit ab, wor-

auf die Spannungsdifferenz zum vorhergehenden Messwert erfasst wird. Auf einem Papierstreifen werden die Analysendaten als Zahlenkolonnen von Probennummer, Bürettenstand und Messwertdifferenzen ausgedruckt. Ausgewertet werden diese Daten entweder mit Rechenhilfsmittel (z. B. programmierbarem Taschenrechner) und Fortuin-Nomogramm oder on line mit angeschlossenen programmierbarem Tischrechner mit Resultatdrucker [8]. Digitale Titratoren liefern die genauesten Resultate und erzielen auch unter heiklen Titrationsbedingungen gute Wiederholbarkeiten.

Je nach Bedarf lassen sich diese, hier nur kurz beschriebenen, Titratorarten für selbständig durchgeführte Bestimmungen mit einem Probenwechsler koppeln [9–11] und so zu einem vollautomatischen Analysensystem ausbauen [12, 13].

## 3. Entwicklungsstand

In der Forschung werden zur grundlegenden Untersuchung von Titrationsproblemen Computer eingesetzt, um anhand von mathematischen Modellen verschiedene Reaktionstypen zu simulieren [14–16]. In der Entwicklung von Titratoren werden gleichermassen Modellsysteme mit Zusammenschaltungen von digitalen pH-/Ionenmetern, Motor-Kolbenbüretten mit Rechnern (desk calculators) realisiert [17–19]. Beiden gemeinsam ist der entscheidende Anteil der elektronischen Datenverarbeitung an der Gesamtarbeit.

Die Problematik automatischer Titriersysteme ist bereits in einer umfassenden Übersicht dargelegt worden [11]. An vorderster Stelle steht

– die zuverlässige Messwertübernahme,

das heisst, es müssen die Durchmischung des Titriermittels mit der Probe, die Kinetik der chemischen Reaktion, das Ansprechen des Messwertgebers usw. berücksichtigt werden. Bewährt haben sich konstante [7], von der Kurvensteilheit abhängige [6] und driftkontrollierte [20] Wartezeiten zwischen der Titriermittelzugabe und der nachfolgenden Messwertübernahme. Ebenso wichtig ist

– die Auswertung der gewonnenen Messdaten.

Die Auswahl an Methoden ist gross [8, 18, 21–31]. Um sie zu charakterisieren, seien drei Gruppen unterschieden:

– Interpolationsmethoden

Einfaches, universelles Verfahren, um auf Grund weniger Messwerte in der Umgebung des Endpunktes den zur grössten Spannungsdifferenz gehörenden Volumenschritt möglichst präzise zu unterteilen. Wird die Schrittgrösse genügend klein gewählt, dann liefert diese Methode genaue Analysenresultate [11, 32].

– Linearisierungsmethoden

Die S-förmige Titrationskurve wird in eine Reaktionsgerade und in eine Überschussgerade umge-

wandelt, deren Schnittpunkt den Titrationsendpunkt definiert. Der rechnerische Aufwand ist beträchtlich (besonders wenn Einflüsse zu berücksichtigen sind, welche eine Krümmung der Geraden bewirken), und die Art der Umformung ist vom Reaktionstyp abhängig.

#### – Multiparametrische Kurvenanpassung

Aus den gesamten Messdaten werden mit Hilfe eines mathematischen Modells optimale Parameter bestimmt (meist nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate). Die Methode ist eine überaus leistungsfähige Auswertung, zudem liefert sie neben dem gesuchten Endpunkt weitere, oft interessierende Angaben (z. B.  $pK$ -Werte). Das Verfahren bedingt aber einen grossen Rechenaufwand und ist zudem vom Reaktionstyp abhängig.

Diese Synopse macht klar, dass die theoretisch vorhandenen Möglichkeiten nicht ohne weiteres in die tägliche Praxis des analytischen Labors übertragen werden können. Einige Grossindustrien mit spezialisierten Fachleuten mögen u.U. ihre Bestimmungsgeräte und Titrersysteme über einen zentralen Computer betreiben können, alle andern Labors hingegen sind unzweifelhaft auf «intelligente Geräte» direkt am Arbeitsplatz angewiesen.

### 4. Der Titroprocessor E 636 von Metrohm

Es wird hier ein neuartiges Routinegerät vorgestellt, welches gemäss den neuesten Kenntnissen auf dem Gebiet der Potentiometrie und dem jüngsten Stand der Technik verwirklicht wurde.



Abb. 1: Der Titroprocessor E 636 von Metrohm.

#### 4.1. Zielsetzung

Aufbauend auf den Erfahrungen mit den bisherigen Titratoren (Endpunkt-Titrator E 526, Potentiograph E 536, Titroprint E 475) sollte das neue Gerät alle Vorzüge der analogen (mit einem Blick überschaubare Titrationskurve) als auch der digitalen Titration (Genauigkeit) in sich vereinen und durch eine selbsttätige numerische Endpunkt-Ermittlung ergänzt werden. Für die anspruchsvollen Mess-, Steuer- und Auswerteauf-

gaben ist ein Mikroprozessorsystem geradezu prädestiniert. Es ermöglicht die Implementierung eines aufgabenspezifischen Programms (d.h. die von Fachleuten erarbeiteten Erkenntnisse und Erfahrungen sind eingebaut!) und damit auch einfachste Bedienung.

#### 4.2. Aufbau

Der Titroprocessor E 636 ist ein Kompaktgerät, basierend auf einem 16-bit-Mikroprozessor und ergänzt durch den zugehörigen Dosimat-Titrierstand E 638. Abbildung 2 zeigt das Blockscha.

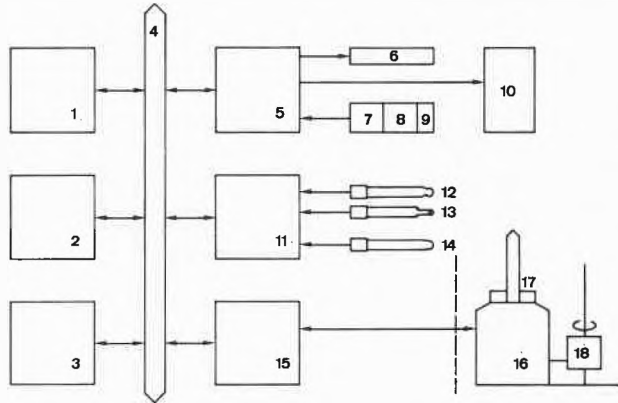


Abb. 2: Blockscha des Titroprocessors E 636.

- 1 Zentraleinheit (CPU)  
Kernstück der eigentlichen Datenverarbeitung im System
- 2 Datenspeicher (RAM)  
für Messwerte, Zwischenresultate usw.
- 3 Programmspeicher (ROM)  
zur Steuerung der internen Abläufe und der Titrervorgänge
- 4 Datenleitung (Bus)  
Verbindung zwischen den einzelnen Funktionsgruppen
- 5 Eingabe-/Ausgabe-Schnittstelle (Interface)  
mit:
  - 6 16stellige Anzeige (Display) zur Darstellung der Messwerte, Parameter usw.
  - 7 Zifferntasten für Zahleneingaben (z. B. Parameter)
  - 8 Funktions- und Steuertasten
  - 9 Kartenleser (Steuerkarten für Routinebestimmungen)  
Dieses neue Bedienungselement wird weiter unten näher beschrieben
  - 10 Alphanumerischer Thermodrucker zur Darstellung von Kurven und zum Ausdrucken von Daten  
Faltpapier DIN A4
  - 11 Messverstärker (Spannungsmesser)  
mit hoher Auflösung (20000 Messpunkte) und hochohmigem Eingang für
 

12 Indikatorelektrode	}	potentiometrischer Messwertgeber
13 Referenzelektrode		
  - 14 Thermofühler mit Pt 100  $\Omega$
- 15 Interface zur Bürettensteuerung

Der technisch neu konzipierte Titrierstand E 638 umfasst

- 16 den mikroprozessorgesteuerten Dosimat E 635 mit sehr hoher Auflösung (100000 Impulse pro Kolbenhub) und grossem Regelbereich der Dosiergeschwindigkeit bei konstantem Antriebsmoment
- 17 die bewährte Wechseleinheit E 552 mit Teflonschlauchverbindungen und Teflon-Flachhahn für die automatische Umschaltung, kompatibel mit dem gesamten Metrohm-Dosimatenprogramm;

bemerkenswert ist die wesentlich verbesserte Bürettenspitze EA 1118, welche dank einem Mikroventil die Diffusion zwischen dem Titriermittel und der Probe unterbindet und entscheidend dazu beiträgt, dass die gerätetechnisch erreichbare Titriergenauigkeit auch wirklich zur Geltung kommt

#### 18 den Schwenkrührer E 649

er wird mit Niederspannung betrieben und entwickelt keine Abwärme; die stabilisierte Drehzahl ist innerhalb weiter Grenzen regelbar

### 4.3. Funktionsbeschreibung

Vorzüge und Leistungsfähigkeit des Titroprocessors beruhen auf den gespeicherten Programmen und Algorithmen (Software), welche die Gerätefunktionen steuern, und sich durch folgende Besonderheiten auszeichnen:

#### 4.3.1. Messwerterfassung

##### 4.3.1.1. Messung

Der Messverstärker ist als Spannungsmesser mit einem Bereich von  $\pm 2000$  mV und einer Auflösung von  $100\mu\text{V}$  ausgelegt. Für die pH-Wert-Messung wird die Spannung im Mikroprozessor entsprechend umgerechnet, für relative Messungen auch ohne Eichung. Die Messgut-Temperatur wird als Parameter eingegeben oder automatisch über einen Temperaturfühler erfasst.

##### 4.3.1.2. pH-Eichung

Je nach Genauigkeitsanforderungen kann die Eichung mit 1, 2 oder bis zu 7 Pufferlösungen vorgenommen werden.

*Einpunkt-Eichung:* Die relative Steilheit wird gleich 1 gesetzt und die Lage der Eichgeraden durch den vorgegebenen Pufferwert festgelegt, entsprechend dem Abgleich der sog. Asymmetriespannung der Messkette.  
*Zweipunkt-Eichung:* Durch die zwei Pufferwerte wird zusätzlich zur Lage auch die Steilheit der Eichgeraden definiert.

*Mehrpunkt-Eichung:* Bei mehr als zwei Eichpunkten werden die Ausgleichsgerade, die ausgeglichenen Eichwerte und ihre Abweichung vom Nennwert berechnet. Nach beendeter Eichung werden die entsprechenden Daten als Protokoll ausgedruckt, und es besteht die Möglichkeit, durch einfachen Tastendruck eventuelle Korrekturen vorzunehmen. Die Messwerte sind von nun an auf der Anzeige als geeicht gekennzeichnet.

##### 4.3.1.3. Kinetik

Durch einen besonderen Parameter kann die Zeitspanne zwischen Titriermittelzugabe und Übernahme des Messwertes in den Datenspeicher an die Drift des Messkettensignales angepasst werden, und zwar im Bereich von  $0,5 \dots 75$  mV/min in zehn Abstufungen. In bestimmten Taktzeiten wird der Messwert abgetastet, seine Abweichung zur letzten Messung festgestellt und mit dem durch den Parameter vorgeschriebenen Drift-Grenzwert verglichen. Auf diese Art wird im Gebiet eines Spannungssprunges (labile Verhältnisse – grosse Drift) die Titration beträchtlich verlangsamt. Die grösste Zeitspanne zwischen zwei Zugaben ist auf etwa 60 Sekunden begrenzt.

Eine Drift wird aber nicht allein durch die Reaktionskinetik verursacht, sondern auch durch träges Ansprechen der Elektroden, wenig wirksame Rührung oder unerwünschte Nebenreaktionen. In diese letzte Kategorie gehört z. B. der Einfluss des  $\text{CO}_2$  aus der Luft auf ein ungepuffertes System oder des  $\text{O}_2$  im Falle geringer Redoxbeschwerung.

### 4.3.2. Titrationssteuerung

#### 4.3.2.1. Dynamische Dosierung

Routinebestimmungen sind gewöhnlich Optimierungsprobleme: es soll in möglichst kurzer Zeit und mit möglichst geringem Aufwand ein möglichst genaues Ergebnis erzielt werden. Offensichtlich bietet eine ungleichmässige Verteilung der Messpunkte mit grossem Punktabstand in gestreckten und kleinem Punktabstand in gekrümmten Kurventeilen alle gewünschten Vorteile: vor und nach dem Endpunkt sind die Dosierschritte gross (rasche Titration), in der Umgebung des Endpunktes jedoch sind sie klein (für die Interpolation günstig), und es entstehen glatte Polygonkurven.

Am Anfang einer Titration kann ein beliebiges Startvolumen (Büretten-Gesamtvolumen  $\times$  Vorwahlfaktor, über Steuerkarte oder Tastatur einzugeben) zwecks Beschleunigung der Analyse direkt dosiert werden. Beim eigentlichen Beginn der Titration wird dann mit drei kleinen Volumeninkrementen (Büretten-Gesamtvolumen  $\times 0,001$ ) der Kurvenverlauf abgetastet. Nachher wird anhand der letzten Messpunkte der nächste Volumenschritt vorausberechnet und dosiert. Über einen Eingabeparameter kann die Messpunktdichte in zehn Stufen variiert werden, so dass z. B. die Titrationskurve einer starken Säure mit starker Lauge etwa  $40 \dots 70$ , oder eine Diagonallinie etwa  $50 \dots 100$  Punkte über das ganze Bürettenvolumen aufweist. Die Dynamik der Schrittgrösse ist nach oben und nach unten begrenzt: bei zu grossen Volumenschritten könnten unvorhergesehene Unregelmässigkeiten im Kurvenverlauf «überfahren» werden, andererseits verlängerten zu kleine Schritte beim Spannungssprung die Titrationszeit in ungebührlichem Masse ohne Genauigkeitsgewinn.

#### 4.3.2.2. Abbruchkriterien

Um eine Titration automatisch zu beenden, stehen 3 Möglichkeiten offen:

*Stopp durch den Messwert (Redoxspannung, pH-Wert):* Bei Überschreiten eines vorgewählten Messwertes wird die Titration abgebrochen. Der Wert kann via Steuerkarte oder über die Tasten eingegeben werden.

*Stopp durch Volumenbegrenzung:* Die Titration kann beendet werden, wenn ein vorgewähltes Volumen dosiert ist. Der Wert als Faktor zum Büretten-Gesamtvolumen kann wiederum via Steuerkarte (Faktoren  $< 1$ ) oder über die Tasten (beliebig) eingegeben werden.

*Stopp durch Anzahl der Endpunkte:* Wenn die vorgewählte Anzahl Endpunkte ( $1 \dots 9$ ) erreicht ist, wird die Titration abgebrochen.

Diese Kriterien können einzeln oder gemeinsam eingesetzt werden. In diesem Fall löst das erste erfüllte Kriterium den Titrationsstopp aus. Bei Abbruch durch Messwert oder Volumen in einer «Endpunkt-Zone» wird die Endpunkt-Ermittlung mit Vorrang durchgeführt.

#### 4.3.3. Arbeitsweisen

##### 4.3.3.1. Operations-Modus

Der Titroprocessor E 636 kann im Zusammenhang mit der Darstellungsart (siehe nächster Abschnitt) auf verschiedene Arten benützt werden:

**Wahl der Messgrösse:** Es ist zu definieren, ob Spannungen oder pH-Werte (ohne oder mit Eichung) gemessen werden.

**Titration mit Endpunkt-Ermittlung:** Dies dürfte die häufigste Anwendungsart sein: die klassische potentiometrische Titrationskurve wird aufgenommen, wie vorher beschrieben. Hinzu kommt die automatische Auswertung (vgl. weiter unten).

**Titration auf vorgewählten Endpunkt:** Die Eingabe für «Stopp durch Messwert» wird in diesem Fall als vorgegebener Endpunktwert interpretiert. Eine Messung vor Titrationsbeginn legt die Titrationsrichtung fest. Dieser Titrationsmodus ist nützlich, wenn die genauere Endpunkt-Ermittlung der normalen Titration nicht in Frage kommt, z. B. weil nicht übertitriert werden darf. Sie kann auch zur Einstellung eines bestimmten Messwertes dienen.

##### 4.3.3.2. Darstellung

Die Titrationsdaten können auf verschiedene Weise ausgegeben werden:

- Für Routinebestimmungen dürften im allg. Probenummer und Endpunkt-Koordinaten (Volumen und Messwert, evtl. mit berechnetem Resultatwert) genügen.
- Falls erwünscht, kann während der Titration eine Kurve gezeichnet werden: die normale Titrationskurve aufgrund der aufgenommenen Original-Messpunkte oder die numerisch differenzierte und leicht geglättete Titrationskurve. Die Messdaten erscheinen laufend in der Anzeige; die Kurve hingegen wird mit einer vom Verlauf abhängigen Verzögerung gezeichnet.

Der Messwertbereich für die grafische Darstellung der normalen Titrationskurve kann durch Anfangs- und Endwert (via Steuerkarte oder Tastatur) frei gewählt werden; er ist ohne Einfluss auf die Auswertung. Sofern notwendig, erfolgt automatische Rundung der Eingabewerte.

Die differenzierte Kurve wird ohne Skala gezeichnet. Der fixe Einheitsbereich ist unlinear, so dass kleine Gipfel vergrössert und grosse verkleinert werden. Solange die Werte gespeichert sind – das ist bis zum Start einer neuen Titration –, kann die gewählte Darstellungsart oder eine andere beliebig oft reproduziert werden. Zusätzlich kann auch ein Protokoll mit An-

gabe der verwendeten Parameter und der Titrationsbedingungen (handschriftlich zu ergänzen) ausgedruckt werden.

#### 4.3.4. Auswertung

##### 4.3.4.1. Endpunkt-Ermittlung

Es ist zu unterscheiden zwischen der Endpunktfindung und der Berechnung seiner Lage. Für beide Teilaufgaben wurden besondere Verfahren entwickelt.

- **Endpunkt-Findung mit Verifizierung:** Damit soll sichergestellt werden, dass «echte» und keine durch Unregelmässigkeiten in der Kurve vorgetäuschten Endpunkte erfasst werden. Zugleich aber sollen von Auge kaum wahrnehmbare Endpunkte noch zuverlässig erkannt werden. Als Entscheidungsgrundlage dient die mathematische Analyse des Kurvenverlaufs.
- **Endpunkt-Berechnung (Volumen und Messwert):** Sie beruht auf einem universellen Interpolationsverfahren, das mit beliebigen Volumenschritten arbeitet und von der Grösse des Spannungssprunges unbeeinflusst bleibt. Ausserdem werden Abweichungen des Kurven-Wendepunktes vom Reaktions-Äquivalenzpunkt weitgehend ausgeglichen. Blindwerte werden ab Büretten-Gesamtvolumen  $\times 0,003$  erfasst (Grenze durch die Abtastschritte bei Titrationsbeginn bedingt).

Die Leistungsfähigkeit dieses gesamten Verfahrens wird am besten anhand von gerechneten Titrationskurven aufgezeigt (Abb. 3).

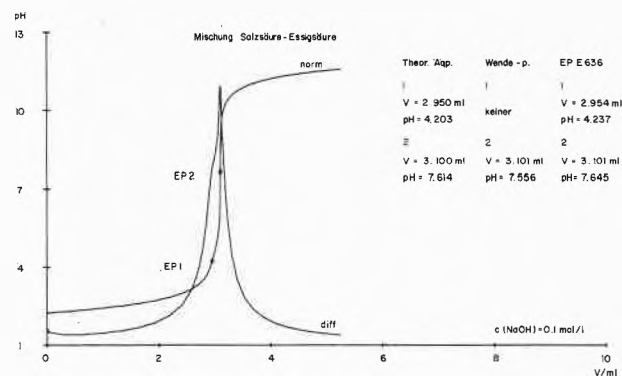


Abb. 3: Reaktions-Äquivalenzpunkte, Kurven-Wendepunkte und Auswertung durch Titroprocessor E 636.

##### 4.3.4.2. Resultatberechnung

In manchen Fällen genügt die Angabe des ml-Wertes an Titriermittelverbrauch nicht als Endresultat, sondern es sind Umrechnungen auf problemgebundene Kenngrössen bzw. Einheiten notwendig, oft unter Einbezug des Probeneinmasses (Volumen oder Gewicht). Mit einer besonderen Steuerkarte für die Resultatberechnung können die zu verrechnenden Endpunkte und Faktoren (maximal 9) definiert und durch Arithmetik-Operationen beliebig verknüpft werden, so dass auch komplizierte Berechnungen durchführbar und nur durch den verfügbaren Platz (Karte und Speicher) eingeschränkt sind. Die Faktorenwerte für Titer, Einmass,

Umrechnung, Molekularmasse usw. werden über die Tastatur eingegeben.

4.3.5. Bedienung

Dass der Titroprocessor E 636 systembedingt nach Art der elektronischen Rechner mit Steuerkarten und via Tastatur und nicht mehr mit Einstellungen an einer Reihe von Knöpfen bedient wird, ist zwar auffällig aber nicht wesentlich. Viel wichtiger ist die Zwangsabhängigkeit im Funktionsablauf mit vom Benutzer nicht wahrzunehmenden Entscheidungen, die notwendige und hinreichende Eingaben und richtige Reihenfolge sicherstellt. Die beim Titroprocessor E 636 realisierte Arbeitssequenz ist vollständig auf den Anwender ausgerichtet und überzeugt durch ihre suggestive Einfachheit. Kenntnisse in Programmierung sind nicht notwendig. Das Programm, welches das Gerät zum Titrator macht, ist fest abgespeichert; nach dem Einschalten werden aus dem Festspeicher Standardparameter geladen, so dass das Gerät sofort für Versuchstirrationen bereit ist; mit den Steuerkarten und der Tastatur wird dem Gerät lediglich noch mitgeteilt, was mit welchen speziellen Parametern auszuführen ist.



Abb. 4: Anzeige, Tastenfelder und eingeführte Steuerkarte des Titroprocessors E 636.

Die schon mehrfach erwähnten Steuerkarten sind ein einfaches Bedienungshilfsmittel (vgl. Abb. 5). Anhand des Vordruckes und mit Hilfe einer Codierliste können alle für eine Routinebestimmung notwendigen Angaben von Hand markiert werden, so dass der Titroprocessor einfach, schnell und gezielt für eine bestimmte Aufgabe titerbereit gemacht werden kann. Für Versuche und Korrekturen lassen sich die Parameter dank Leitzaahlen («modify»-Nummern) leicht über die Tastatur ändern. Für Funktionen wie Protokollausdruck, Kurvenreproduktion, Einzelmessung usw. genügt ein Druck auf die entsprechende Operationstaste.

5. Titrationsbeispiele

Mit 3 willkürlich gewählten Beispielen soll angedeutet werden, was der Titroprocessor E 636 in der potenti-

ometrischen Analyse zu leisten vermag. In den Beispielen nicht mit abgebildet ist die ebenfalls protokollierte Schlussrechnung, die der Gerätebenutzer durch einfaches Markieren von Feldern auf einer Arithmetik-Karte nach seinen Gesichtspunkten und Bedürfnissen frei vornehmen kann.

Beispiel 1

Titration eines Gemisches von 4 Säuren:

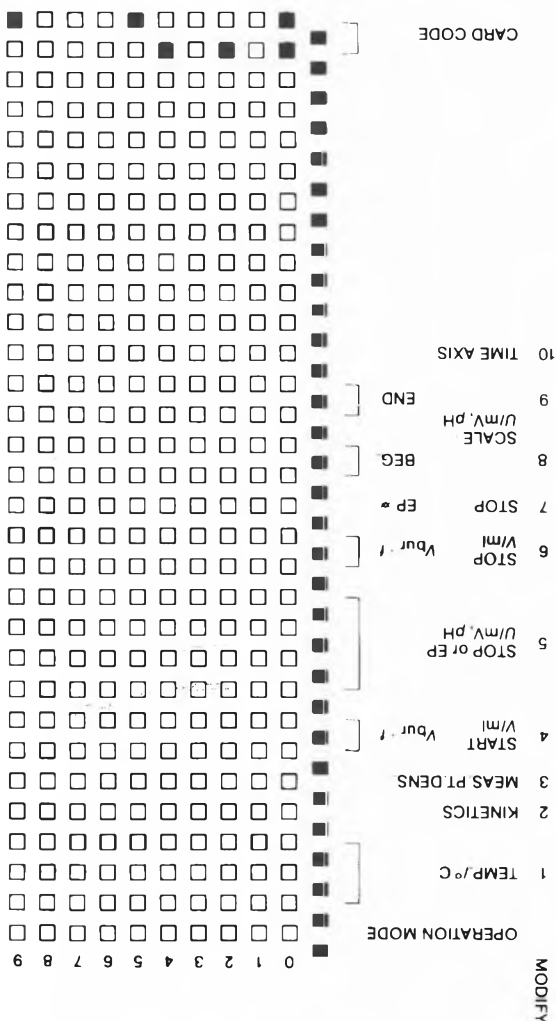
Salzsäure + Essigsäure + 4-Nitrophenol + Ammoniumchlorid

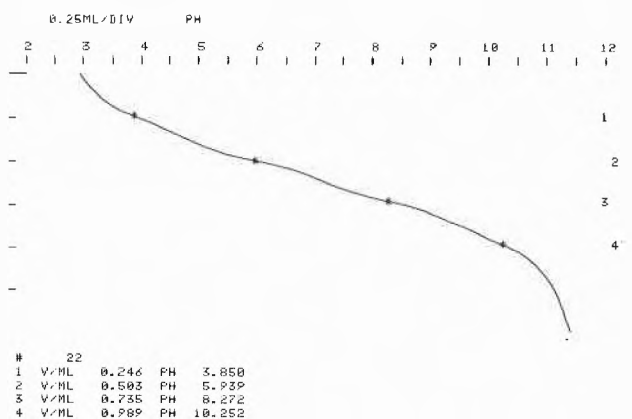
Beispiel 2

Titration der ersten 4 Dicarbonsäuren in einem alkoholischen Lösungsmittel:

Abb. 5: Steuerkarte des Titroprocessors E 636.

METROHM TITROPROCESSOR E 636





BUR. V/ML 5.0 REAGENT *NaOH*  
 KINET 3.0 TITER *c(NaOH) = 0,1 mol/l*  
 MERS. P. D. 3.0 ELECTRODES *EA 120*  
 TEMP/°C 21.0 SAMPLE *Säuregemisch: HCl #Ac 4-Nitrophenol NH<sub>4</sub>Cl*  
 STOP PH 12.000 *pK: -6 4,73 7,14 9,25*  
 STOP V/ML 1.500 REMARKS  
 STOP # EP 9.0 DATE *27.6.78* NAME *Ri*

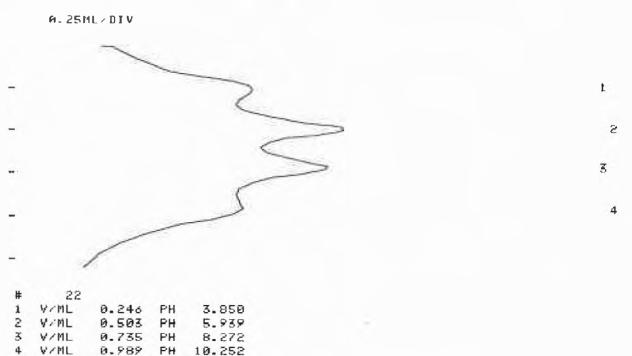


Abb. 6: Titrationsbeispiel 1 (vgl. Text).

Oxalsäure  
 Malonsäure  
 Bernsteinsäure  
 Glutarsäure

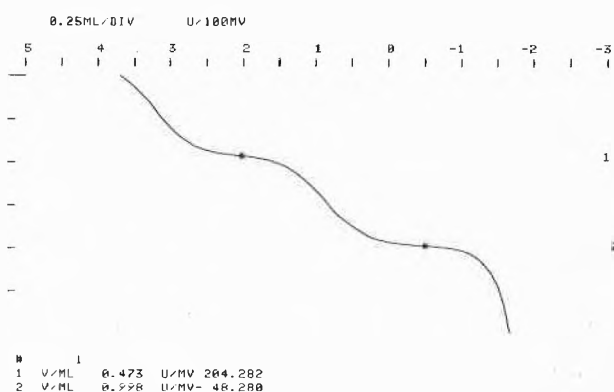
Beispiel 3

Titration von sog. Weisslauge (white liquor aus der Papierindustrie).

Die in den einschlägigen (skandinavischen) Normen festgelegte Titration ist wegen der gestaffelten Zugabe von mehreren Hilfslösungen äusserst umständlich; die interessierenden Analysenresultate sind historisch bedingte, komplizierte Mischgrössen. Mit dem Titroprocessor E 636 kann sowohl die ganze Titration in einem einzigen, geradlinigen und eleganten Ansatz als auch die gesamte Schlussrechnung zu den Mischgrössen hin durchgeführt werden.

6. Literatur

- 1 W. Böhme: Siemens-Zeitschrift 51 (1977) Fasc. 9, 659.
- 2 S. Wolf: GiT Glas- und Instrumententechnik 2 (1958) Fasc. 9.
- 3 K. Camman: Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, 1974, Springer-Verlag, Berlin.
- 4 S. Wolf: Chemische Rundschau 12 (1959) Fasc. 18, 1.
- 5 Metrohm-Information 4 (1974) Fasc. 1.
- 6 Metrohm-Information 4 (1974) Fasc. 3.
- 7 S. Wolf: Chemiker-Zeitung 93 (1969) 676.



BUR. V/ML 5.0 REAGENT *TBOH in Propanol-(2)/Methanol*  
 KINET 4.0 TITER *c(TBOH) = 0,1 mol/l*  
 MERS. P. D. 4.0 ELECTRODES *EA 107/EA 432 LiCl-sat. in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH*  
 TEMP/°C 25.0 SAMPLE *Oxalsäure 0,5 ml; c[HOOC-COOH] = 0,1 mol/l*  
 STOP U/MV 10000.0 REMARKS *+15 ml Methanol*  
 STOP V/ML 1.500 DATE *23.6.78* NAME *qi*  
 STOP # EP 9.0

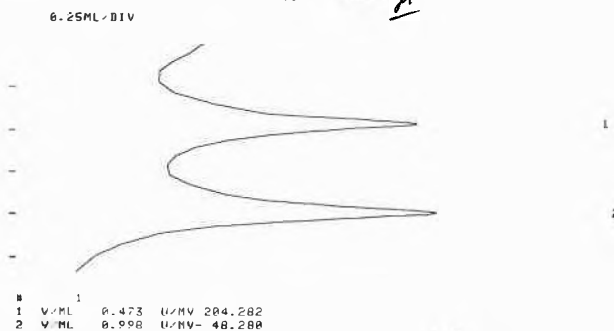
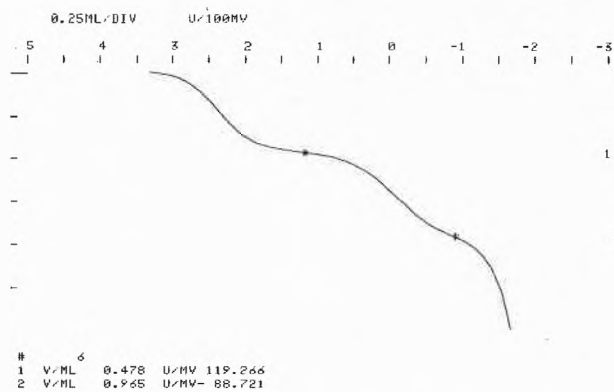


Abb. 7: Titrationsbeispiel 2 (vgl. Text).



BUR. V/ML 5.0 REAGENT *TBOH in Propanol-(2)/Methanol*  
 KINET 4.0 TITER *c(TBOH) = 0,1 mol/l*  
 MERS. P. D. 4.0 ELECTRODES *EA 107/EA 432-LiCl sat. in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH*  
 TEMP/°C 25.0 SAMPLE *Malonsäure 0,5 ml; c[HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH] = 0,1 mol/l*  
 STOP U/MV 10000.0 REMARKS *+15 ml Methanol*  
 STOP V/ML 1.500 DATE *23.6.78* NAME *qi*  
 STOP # EP 9.0



Abb. 8: Titrationsbeispiel 2 (vgl. Text).

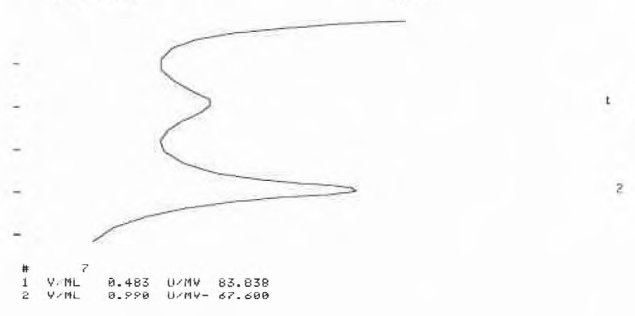
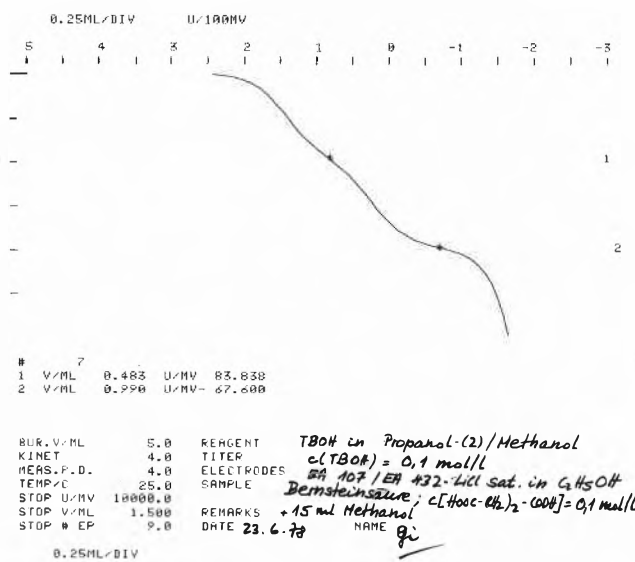


Abb. 9: Titrationsbeispiel 2 (vgl. Text).

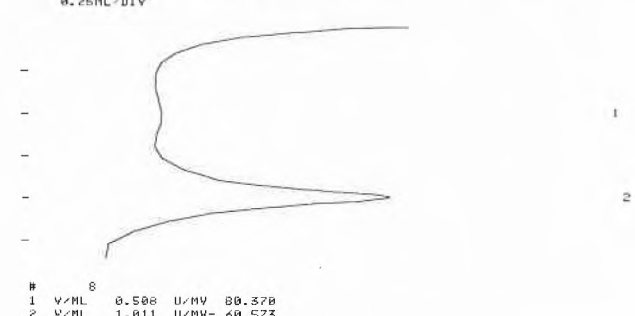
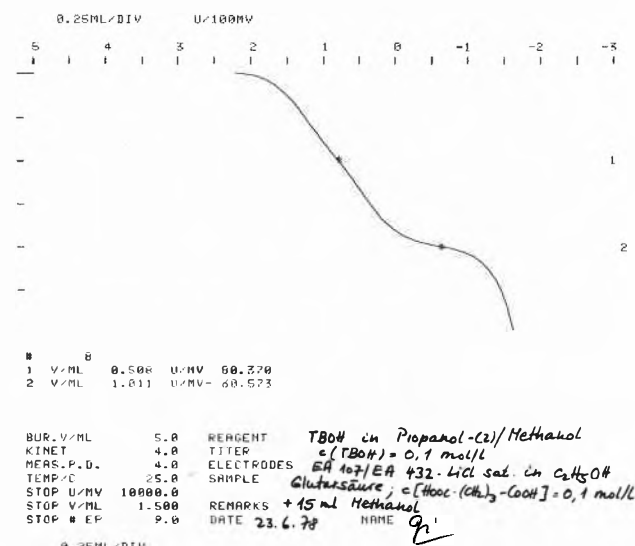


Abb. 10: Titrationsbeispiel 2 (vgl. Text).

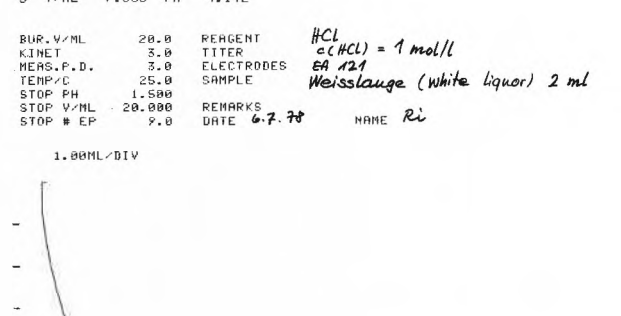
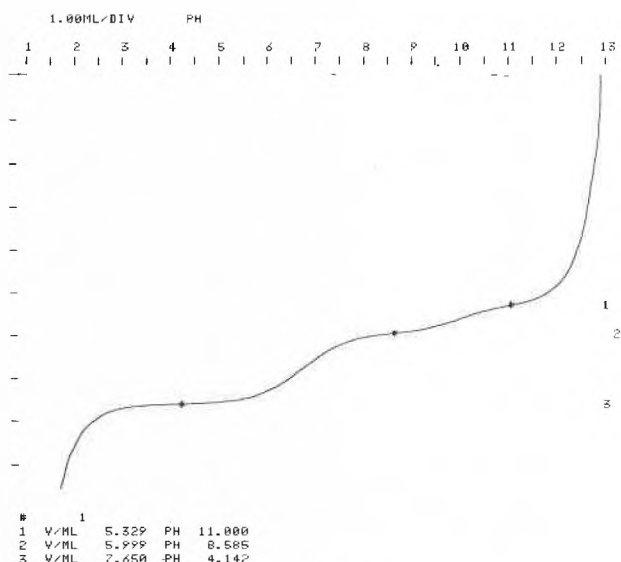


Abb. 11: Titrationsbeispiel 3 (vgl. Text).

- 8 H.-J. Keller und W. Richter: Metrohm-Bulletin 2 (1971) Fasc. 10, 173.
- 9 H.-J. Keller: Neue Technik 14 (1972) Fasc. 2, 2.
- 10 H.-J. Keller: Chemische Rundschau 25 (1972), 815.
- 11 S. Ebel und A. Seutung: Angewandte Chemie 89 (1977) Fasc. 3, 129.
- 12 H. Saure und V. G. Gundelach: Chemie-Ing.-Techn. 46 (1974) Fasc. 19, 829.
- 13 H. Saure und V. G. Gundelach: Chemie-Ing.-Techn. 49 (1977) Fasc. 11.
- 14 T. Anfält und D. Jagner: Anal. Chim. Acta 47 (1969) 57.
- 15 J. Desbarres und D. Bauer: Talanta 22 (1975) 877.
- 16 S. Ebel: Z. Anal. Chem. 245 (1969) 353.
- 17 J. M. Ariano und W. F. Gutknecht: Anal. Chem. 48 (1976) Fasc. 2, 281.
- 18 M. Bos: Anal. Chim. Acta 90 (1977), 61.
- 19 T. F. Christiansen, J. E. Busch und S. C. Krogh: Anal. Chem. 48 (1976) Fasc. 7, 1051.
- 20 P. Boldt und H. Lackner: Chemie-Ing.-Techn. 35 (1963) 707.
- 21 F. L. Hahn und G. Weiler: Z. Anal. Chem. 69 (1926) 417.
- 22 F. L. Hahn: pH- und potentiometrische Titrierungen, 1964, Akad. Verlags-Gesellschaft, Frankfurt.
- 23 H. M. H. Fortuin: Anal. Chim. Acta 24 (1961) 175.
- 24 G. Gran: Acta Chem. Scand. 4 (1950) 559.

- 25 G. Gran: *Analyst* 77 (1952) 661.  
 26 S. Ebel: *Chemie-Ing.-Techn.* 46 (1974) Fasc.19, 811.  
 27 S. Ebel und R. Krömmelbein: *Z. Anal. Chem.* 256 (1971) 28.  
 28 C. McCallum und D. Midgley: *Anal. Chim. Acta* 65 (1973) 155.  
 29 D. M. Barry und L. Meites: *Anal. Chim. Acta* 68 (1974) 435.  
 30 T. N. Briggs und J. E. Stuehr: *Anal. Chem.* 46 (1974) Fasc.11, 1517.  
 31 W. E. Wentworth: *J. Chem. Ed.* 42 (1965) Fasc. 96, 162.  
 32 S. Ebel und S. Kalb: *Z. Anal. Chem.* 278 (1976) 109.

## Neue Möglichkeiten in der Gaschromatographie bei Anwendung eines Mehrsäulensystems

Ziel der Entwicklung des neuen Gaschromatographen *Packard Modell 429* war ein System, das dem Analytiker die Möglichkeit gibt, die Chromatographie selbst zu optimieren, so dass er mehr analytische Informationen pro Analyse erhält. Dies konnte nur durch die Verwendung moderner elektronischer Technologie erreicht werden.

Das Endresultat ist ein mikroprozessorgesteuerter Gaschromatograph mit der analytischen Ofendeckeleinheit, die sich schon in früheren Gaschromatographen bewährt hat. Zusätzlich können Schaltsysteme eingebaut werden für die Anwendung der Mehrsäulenchromatographie. Dieser Beitrag beschreibt einen neuen Gaschromatographen und das Konzept der multi-dimensionalen Chromatographie. Die Abbildung zeigt den kompletten Gaschromatographen Modell 429, der aus vier Bausteinen besteht:

Das Grundgerät

Die analytische Einheit

Das modulare Gasfluss-System

Die mikroprozessorkontrollierte Steuereinheit



Abb. 1: Packard Modell 429.

### Das Grundgerät

Das Grundgerät enthält den Ofen aus rostfreiem Stahl, der vollständig von den Heizelementen umgeben ist, so dass eine sehr gute Ofentemperaturstabilität erreicht wird. Schnelle Aufheiz-, Abkühl- und Stabilisierungsraten sind durch ein optimales Luftführungssystem möglich.

Während des Hochheizens wird die Luft in dem Ofen umgewälzt, ein separater Luftstrom hält die Aussen-seite des Gerätes kühl. Mittels einer Tür wird während des Abkühlens kalte Luft angesaugt und die heisse Luft abgeblasen.

Der Säulenaustausch ist sehr einfach. Die «Analytische Einheit» kann hochgefahren werden, so dass die Säulenschlüsse von allen Seiten erreichbar sind. Sogar die Montage von Glaskapillaren ist sehr einfach.

Wenn der Gaschromatograph an andere Geräte (z. B. Massenspektrometer, Radio-Gas-Proportionalzähler) angeschlossen werden soll, ist eine feste Position der Detektoren wichtig. Bei abgebildetem Modell ist dann auch ein leichter Zugriff zum Säulenwechsel durch die Ofentür möglich.

### Das Konzept der «Analytischen Einheit»

Die analytische Ofendeckeleinheit ist ein integriertes System von Injektoren, Säulen und Detektoren, und im Falle einer Mehrsäulen-Ausführung der Säulenschaltkomponenten.

Bei Spurenanalysen ist es manchmal so, dass nicht verschiedene Analysen wegen möglicher Interferenzen gefahren werden können. Das Konzept der «Analytischen Einheit» löst dieses Problem, weil für jede spezifische Analyse eine eigene optimierte Einheit benutzt werden kann. Diese Möglichkeit spart erheblich Zeit beim Austausch von Einspritzblöcken, Säulen, Detektoren und vereinfacht die Verwendung des Gerätes für mehrere analytische Probleme.

### Das Konzept der modularen Gasflusseinheit

Um die analytische Modularität voll auszunützen, muss auch die entsprechende Gasflussversorgung schnell umgebaut werden können. Ohne Hilfsmittel werden die Gasflusseinheiten je nach Messproblem zu-

sammengesteckt. Dies ermöglicht eine schnelle Anpassung an Kapillarsäulen, Ein- oder Doppelsäulen-Betrieb und selbstverständlich Mehrsäulenchromatographie ist damit auch möglich.

### Die elektronische Steuereinheit

Der Mittelpunkt der Steuereinheit ist ein 8-bit-Mikroprozessor. Alle chromatographischen Parameter wie Temperatur, Detektoreinstellung, Abschwächung, Nullpunkteinstellung werden damit gesteuert.

Die Kommunikation des Benutzers mit dem Gerät erfolgt durch die Tastatur und die alphanumerische Anzeige. Diese Anzeige besteht aus zwei Teilen. Der obere Teil zeigt kontinuierlich die Ist-Werte, der untere Teil die Soll-Werte an. Auf der Tastatur sieht man auf der linken Seite die 10 Tasten für Detektoreinstellungen.

Die mittlere von 15 Tasten dient zur Einstellung der anderen GC-Parameter: Ofendetektor- und Injektor-Temperaturregelung, Gasfluss usw.

Anfangs- und Endtemperaturwerte können bis 499,9°C in Stufen von 0,1°C vorgewählt werden. Anfangs- und Endzeit können in Stufen von 0,01 min. bis 999,99 min. und die Temperaturanstiegsraten können von 0,01°C bis 39,99°C/min. eingestellt werden. Die Detektor- und Einspritzblocktemperatur kann bis 499°C in Stufen von 1°C eingestellt werden. Eine zusätzliche Temperaturregelung und -einstellung ist für die Benutzung des Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer oder Radio-Gas-Chromatographen vorgesehen. Die Trägergasmenge (1 ml/min. bis 99 ml/min.) kann digital vorgegeben werden und wird automatisch kontrolliert. Man kann auch die Stabilisierungszeit für den Ofen, Detektoren, Einspritzblöcke und Daten für einen automatischen Probengeber digital einstellen. Die Stabilisierungszeit ist wichtig bei automatischem Betrieb, denn nur dann ist sichergestellt, dass alle Bedingungen zu Beginn der Analyse wieder stabil sind.

Bis zu 15 externe Funktionen können gesteuert werden, z.B. Papiervorschub eines Schreibers, Ansteuerung eines Integrators usw. Die Funktionen 1 bis 8 sind für Säulenschaltungen reserviert.

### Programm-Speicherung

Ein «user-table» ist eine Liste von insgesamt 15 zeitgesteuerten Programmstufen. Maximal 18 Programme können gespeichert und unabhängig ausgeführt werden. Mehrere Benutzer können verschiedene Analysen auf einem Gerät durchführen, da die jeweiligen gespeicherten Programme (mit allen Messparametern) einfach durch eine Zahl abgerufen werden können. Zusätzlich erweist sich dann der leicht austauschbare analytische Ofendeckel als Vorteil.

### Dynamisches Programmieren

Wenn ein analytisches Problem vorliegt, kann der Ablauf für Mehrsäulenchromatographie festgelegt werden,

z.B. in einer Kühlfalle rückspülen, ausfrieren und wieder einspritzen, zwei nicht getrennte Peaks ausschneiden, usw.

Die genauen Zeiten für die einzelnen Vorgänge wie ventilschalten, hochheizen, abkühlen, injizieren sind, weil noch keine Analysen gefahren wurden, nicht bekannt.

Man kann also den Gesamtvorgang und die Schalt-Reihenfolge vorprogrammieren. Während die erste Analyse abläuft, wird zum Zeitpunkt eines bestimmten Vorgangs, der mittels des Chromatogramms überwacht wird, eine Taste gedrückt, und automatisch wird der genaue Zeitintervall gemessen und gespeichert. Aufgrund dieser dynamischen Programmierung eines komplizierten, analytischen Messproblems erspart man sich das zeitraubende, empirische Suchen und Messen der notwendigen Schaltzeiten.

### Mehrsäulenchromatographie

Ein Säulen-System, in dem das Kapazitätsverhältnis von einer bestimmten Komponente innerhalb der Analyse geändert wird, nennt man ein Mehrsäulen- oder Multi-Dimensional-System. Der Grund, um so ein System überhaupt zu benutzen, ist, die analytische Information zu erhöhen, d.h. die Auftrennung einzelner Komponenten zu verbessern. Zwei (oder mehr) Säulen, meistens von unterschiedlicher Polarität, werden so aufgebaut, dass Säulenschaltung möglich ist.

Das System benutzt die «ventillose» Säulenschaltung. In diesem Verfahren werden Magnetventile benutzt, womit der Druck an verschiedenen Stellen geändert wird, so dass Gasmengen sich ändern oder umgekehrt werden können.

Diese Magnetventile werden ausserhalb des Ofens montiert, so dass nicht mehr eine Temperaturbeschränkung, wie beim Benutzen von klassischen Dreh- und Schiebbehältnissen, besteht. Die Magnetventile werden in der analytischen Einheit montiert.

Vier feste Schaltprogramme für back flush, solvent flush, heart cutting, 100% Transfer sind fest gespeichert und können abgefragt werden.

### Zusammenfassung

Die Verwendung eines Mikroprozessors in einem Gaschromatographen ergibt nicht nur ein modernes, analytisches Gerät, sondern bringt auch verbesserte Analyseergebnisse.

Der PACKARD Gaschromatograph Modell 429 kombiniert hervorragende chromatographische Möglichkeiten mit der Mikroprozessortechnologie, um maximale Resultate mit einem benutzerfreundlichen System zu erreichen.

P.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### 5. Schweizerisches Treffen für Chemie

durchgeführt vom Schweizerischen Chemiker-Verband  
209. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen  
anlässlich der

7. Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie

Programm der Vorträge

Dienstag, 12. September 1978

10.30 Begrüssung und Eröffnung  
Konferenzraum Brüssel

**Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie**  
Dr. Alfred Hartmann, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie:  
Chemie in der Schweiz

11.00 *Schweizerisches Komitee für Chemie*  
Prof. Dr. Christoph Tamm, Rektor der Universität Basel:  
Wissenschaft Chemie – ein Blick in die Zukunft

16.30 Konferenzraum Brüssel  
*Podiumsgespräch*  
*Die Chemie in Basels Gegenwart und Zukunft*  
Gesprächsleiter: Peter Wyss, Studioleiter Radio Basel  
Einführung ins Thema:  
PD Dr. Tobias Studer, Chemiker und Wirtschaftswissenschaftler, Betriebswissenschaftliches Institut der Universität Basel

Teilnehmer:  
Dr. Hansjörg Abt, Wirtschaftsredaktor der Neuen Zürcher Zeitung  
Nationalrat Helmut Hubacher, Sekretär des Gewerkschaftskartells Basel-Stadt  
Regierungsrat Eugen Keller, Vorsteher des Baudepartements und der industriellen Betriebe des Kantons Basel-Stadt  
Prof. Dr. Peter W. Schiess, Dozent für organische Chemie an der Universität Basel  
Dr. Henry Schramek, Mitglied der Geschäftsleitung der Ciba-Geigy AG  
Nationalrat Dr. Paul Wyss, Delegierter der Basler Handelskammer  
Dauer ca. 1 ½ Stunden  
Der Eintritt zum Podiumsgespräch ist frei

**Schweizerische Gesellschaft für Automatik**  
Mittwoch, 13. September 1978  
Konferenzraum Brüssel  
*Repräsentativitätsfehler in der chemischen Messtechnik*  
Tagungsleiter: Dr. P. Fink

09.30 Begrüssung durch den Tagungsleiter

09.35 Dr. h. c. B. Sturm, Leverkusen:  
Repräsentativitätsfehler und ihre Bedeutung in der Messtechnik (Übersichtsreferat)

10.15 K. Ruhm, Institut für Mess- und Regeltechnik, ETH Zürich:

Betrachtungen zur Wahl des Messorts für bilanzierende Messungen

11.00 Diskussion

11.15 P. J. Porter, ICI, Welwyn Garden City, England:  
Representative Temperature Measurements in a Thin Plastic Film

11.55 Diskussion

12.10 Mittagspause

Tagungsleiter: Prof. Dr. P. Profos

14.00 Dr. E. Drope, Dr. D. Kühner, Bayer AG, Leverkusen:  
Repräsentativitätsaspekte der Planungs-Strategie von Umwelt- und Arbeitsschutz-Messungen

14.40 Dr. G. Gamer, BBC, Heidelberg:  
Repräsentativitätsfragen bei Umweltschutz-Messungen

15.10 Diskussion

15.25 Pause

15.45 Dr. P. Fink, Sandoz AG, Basel:  
Repräsentativität im Zusammenhang mit Sicherheitsuntersuchungen zu chemischen Anlagen

16.20 Dr. L. Hub, Sandoz AG, Basel:  
Repräsentativitätsprobleme bei Sicherheitsuntersuchungen chemischer Prozesse

16.50 Diskussion

17.05 Schlusswort des Tagungsleiters

**Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft**  
Diese Vortragsreihe ist zugleich die 96. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion  
Mittwoch, 13. September 1978  
Konferenzraum Paris  
Tagungsleiter: Prof. Dr. N. Ibl, ETH Zürich

09.00 Dipl. Ing. HTL Heinrich Buchmann, Landis & Gyr AG, Zug:  
Statistische Verfahren der Qualitätskontrolle dargestellt an Beispielen aus der Galvanotechnik

10.00 Dipl. Ing. EPFL Jean-Claude Puipe, ETH Zürich:  
Electrodéposition par impulsion de courant

11.00 Pause

11.15 Prof. Dr. Jan Przulski, Universität Warschau:  
Elektrolytische Abscheidung von Legierungen durch Überlagerung dünner Schichten

Donnerstag, 14. September 1978

09.00 Prof. Dr. H. Speckhardt, T. H. Darmstadt:  
Funktionelle Galvanotechnik – Eine Einführung

10.00 Dr. H. E. Hintermann, Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères, Neuchâtel:  
Schutzüberzüge gegen Reibung und Verschleiss

11.00 Pause

11.15 Dr. G. C. Pini und Dr. J. Weber, Gebr. Sulzer AG, Winterthur:  
Abscheidung und Eigenschaften von Kobaltüberzügen.  
Kurzfassungen aller Vorträge in beiden Sprachen

werden im Vortragssaal aufgelegt, Diskussion nach jedem Vortrag.

**Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie**

Donnerstag, 14. September 1978  
Konferenzraum Bonn

*Qualitätskontrolle in der Chemie*

Tagungsleiter: Dr. phil. nat. *W. J. Ziegler*, Basel

- 09.30 Begrüssung durch den Tagungsleiter
- 10.00 Dr. phil. *E. Bretscher*, Sandoz AG, Basel:  
Integrierte Qualitätssicherung am Beispiel der pharmazeutischen Industrie  
Diskussion
- 11.00 Kurzvorträge  
*R. Sauer*, Leybold-Heraeus, Zürich:  
Vakuumtechnik in der Qualitätskontrolle  
*J. Sonderegger*, Spectrospin, Fällanden:  
NMR als Routinemethode in der Qualitätskontrolle  
*Hans Gerber*, Bachofen AG, Uster:  
Tablettenprüfung  
*H. Knoesel*, Hewlett-Packard, BRD:  
Labordatenverarbeitung
- 12.15 Schluss
- An den Vorarbeiten zu dieser Vortragsreihe haben ferner mitgewirkt: Die Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Qualitätssicherung und die Biometrische Gesellschaft

**Schweizerischer Chemiker-Verband**

Donnerstag, 14. September 1978  
Konferenzraum Brüssel

*Biotechnologie – Der Reaktor, die Instrumentierung*

Tagungsleiter: Prof. Dr. *W. Richarz*, ETH Zürich

- 09.30 Begrüssung – Einleitung  
*W. Richarz*, ETH Zürich:  
Biotechnologie heute und morgen
- 10.00 *I. J. Dunn*, ETH Zürich:  
Bioreaktortechnik
- 10.45 Pause
- 11.15 *R. Wechsung*, Leybold – Heraeus, Köln:  
Die Laser-Mikrosonden-Massen-Analyse, ein neues Analysenverfahren für die biologische Forschung
- 11.45 *H. Bühler*, W. Ingold AG, Urdorf-Zürich:  
Alterung von pH-Elektroden in der Fermentation  
Tagungsleiter: PD Dr. *I. J. Dunn*, ETH Zürich
- 14.00 *H. Dürr*, Draiserwerke GmbH, Mannheim:  
Nassmahlprozesse zum Aufschluss von Wirkstoffen
- 14.30 *N. Klimaschka*, *J. Rehacek*, Netzsch-Feinmahltechnik GmbH, Selb:  
Desintegration von Mikroorganismen mit Rührwerkskugelmöhlen neuer Mahlprinzipien
- 15.00 Pause
- 15.30 *A. Hawrylenko*, Infors AG, Binningen:  
Neuartige Dosiervorrichtungen für die Fermentation
- 16.00 *H. Obrist*, Innovativ-Labor AG, Adliswil:  
Superculture – ein neuartiges in-vitro-Verfahren zur Zellzüchtung

**Vereinigung diplomierter Chemiker HTL**

Freitag, 15. September 1978  
Konferenzraum Brüssel

*Erfassung der Schadstoffexpositionen (toxische Gase und Stäube in der Luft) von Mitarbeitern während der Arbeitszeit*

Tagungsleiter: *L. Scheck*

- 09.00 Begrüssung
- 09.05 *L. Scheck*, Ciba-Geigy:  
Messtechnik nach NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health, USA) Übersichtsreferat
- 09.45 *F. Raschdorf*, Ciba-Geigy:  
Kurzzeitmessungen im ppm- und ppb-Bereich
- 10.30 *Z. Jardas*, Ciba-Geigy:  
Herstellung synthetischer Gasmischungen im Spurenbereich; Bestimmung von Adsorptions- und Desorptionsverhalten aktiver Trägermaterialien
- 11.00 Dr. *M. Pochon*, Lonza:  
Messung von Vinylchlorid in der Atmosphäre mit tragbaren und stationären Systemen
- 11.45 Diskussion
- 13.30 3 Referenten, SUVA:  
Staubmessungen, Auswertung und Interpretation
- 14.30 Diskussion
- 15.00 Dr. med. *H. L. Küng*, Ciba-Geigy:  
Man Monitoring in der Arbeitshygiene
- 15.45 bis  
16.15 Diskussion

Auskünfte:

Sekretariat ILMAC 78, Postfach, CH-4021 Basel

Die Mitglieder des SchV, der Patronatsgesellschaften \* und der Abonnenten der CHIMIA/Chemie-Report erhalten eine persönliche Einladung

\* Patronatskomitee

Schweizerisches Komitee für Chemie  
Schweizerische Chemische Gesellschaft  
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie  
Schweizerische Gesellschaft für Automatik  
Schweizerische Gesellschaft für Klinische Chemie  
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie  
Schweizerischer Verband für die Materialprüfung in der Technik  
Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie  
Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft  
Vereinigung diplomierter Chemiker HTL  
Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker  
Verein Schweizerischer Lederindustrie-Chemiker  
Internationale Biometrische Gesellschaft  
Schweizerische Gesellschaft für Biochemie

**Wir suchen Stelle**

für hochqualifizierten Ingenieur-Chemiker, 52 Jahre alt, Mitglied unseres Verbandes, Spezialist in Lebensmittel- und Agro-Technologie, mit höherer kaufmännischer Ausbildung in Business-Administration, mit vielseitiger Praxis in der Lebensmittel-Industrie und als UNO-Experte, arbeitsfreudig und voll einsatzfähig für anspruchsvolle, neue Aufgaben.  
Schriftliche Anfragen von Firmen, welche sich für eine detaillierte

Bewerbung des von uns empfohlenen Mitgliedes interessieren, sind an unser Sekretariat, Höschgasse 53, 8008 Zürich, erbeten und werden unverzüglich weitergeleitet.

Schweiz. Chemiker-Verband  
Sekretariat

## Chronik

### Ehrungen – Ernennungen

*Universität Basel.* Privatdozent Dr. Jürg P. Rosenbusch, Projektleiter an der Abteilung Mikrobiologie des Biozentrums, wurde zum ordentlichen Professor für Biochemie ernannt. Professor Rosenbusch erhielt 1975 den Friedrich-Miescher-Preis für Biochemie.

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.* Professor Dr. Duilio Arigoni, Ordinarius am Laboratorium für Organische Chemie, wurde zum Honorary Fellow of the Chemical Society (England) ernannt. – Prof. Dr. W. F. Berg, emeritierter Ordinarius und ehemaliger Leiter des Photographischen Instituts, wurde zum Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Deutschen Demokratischen Republik und zum Ehrenmitglied der Society of Photographic Scientists and Engineers in Washington/USA, ernannt. – Dr. Klaus Müller, Oberassistent am Laboratorium für organische Chemie, wurde zum Privatdozenten für organische Chemie ernannt.

## Veranstaltungen

### Inland

#### 59. Comptoir Suisse

Die Tore des 59. Comptoir Suisse werden sich vom 9. bis 24. September dieses Jahres in Lausanne öffnen. 2546 Aussteller nehmen daran teil und werden die spezifischen Erzeugnisse unserer Industrie, unserer Landwirtschaft und unseres Handwerks zeigen sowie auf die Werbe- und Vertriebsagenturen hinweisen, über die unser Handel sowohl auf nationaler wie auf internationaler Ebene verfügt.

### Ausland

#### 4th International Symposium on Column Liquid Chromatography

7. bis 10. Mai 1979 Boston, USA

Erste Informationen zu diesem Symposium erteilt:

Prof. Barry L. Karger, Chairman, Organizing Committee, 4th International Symposium on Column Liquid Chromatography, Institute of Chemical Analysis, Northeastern University, Boston, Massachusetts 02115

#### 26th International Symposium on Macromolecules

17. bis 21. September 1979 Mainz/BRD

Dieses Symposium der IUPAC wird organisiert durch die Gesellschaft Deutscher Chemiker. Erste Informationen zu dieser Veranstaltung erteilt:

Secretary General, MAKRO Mainz 1979, Dr. W. Fritsche, Gesellschaft Deutscher Chemiker, POB 900440, D-6000 Frankfurt 90, Tel. 0611/7917320

## Buchbesprechungen

### Inorganic Chemistry Concepts

Vol. 2: Magnetic Properties of Transition Metal Compounds.

By R. L. Carlin and A. J. van Duyneveldt. XV + 264 pages. Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York 1977. Bound DM 44,-.

Das Ziel der Autoren des zweiten Bandes der kürzlich eröffneten Reihe «Inorganic Chemistry Concepts» ist es, die Chemiker auf einige wichtige Entwicklungen in der Erforschung magnetischer Phänomene in Isolatoren aufmerksam zu machen, welche in den letzten Jahren vor allem in der Festkörperphysik zu neuen Erkenntnissen geführt haben, von den meisten Anorganikern aber wenig beachtet werden. Dieser Versuch darf als gelungen betrachtet werden. In einer für Chemiker verständlichen Sprache werden zu Beginn einige klassische festkörperphysikalische Konzepte vorgestellt. Das Kapitel «Paramagnetismus», das in den klassischen Texten über Magnetochemie einen breiten Raum einnimmt, ist hier kurz. Recht ausführlich wird auf die verschiedenen magnetischen Ordnungsphänomene eingegangen. Dabei werden die zur Beschreibung der kritischen Phänomene und der resultierenden magnetischen Ordnungen in ein, zwei, oder drei Dimensionen notwendigen Begriffe eingeführt. Das letzte Kapitel enthält einige ausgewählte Beispiele von Materialien mit interessanten magnetischen Eigenschaften, deren Erforschung in letzter Zeit einen grossen Aufschwung genommen hat. Das Buch stützt sich sehr stark auf einen vor vier Jahren erschienenen Übersichtsartikel von de Jongh und Miedema «Experiments on Simple Magnetic Model Systems».

H. U. Güdel

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Zinn-Organische Verbindungen. Teil 5: Organozinnfluoride, Triorganozinnchloride. XX + 252 Seiten. Redakteure: H. Schumann und I. Schumann. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1978. Gebunden DM 594,-.

Im Rahmen der mehrbändigen, der zinnorganischen Chemie gewidmeten Serie behandelt das im vorliegenden Band enthaltene Kapitel 1.3 neben den Organozinnfluoriden zur Hauptsache den ersten Abschnitt der Organozinnchloride, nämlich Verbindungen des Typs  $RR'R''SnCl$ . Es werden hier im wesentlichen Arbeiten des Zeitabschnitts 1960–75 referiert. Das bekannte Ordnungsschema der Präsentation ist ausserordentlich feinmaschig gegliedert, findet sich doch das Dezimalsystem bis zur Überschrift «1.3.2.1.1.1.2.2 Molekül» entwickelt. Der Band enthält zusätzlich am Anfang auf 9 Seiten eine reichhaltige Dokumentation der allgemeinen Literatur über das Gesamtgebiet der Organozinnchemie, wobei die zitierten Übersichtsartikel aus den Jahren 1974–76 stammen. Ein Formelregister am Schluss des Bandes erleichtert das gezielte Aufsuchen von Informationen über eine bestimmte einschlägige Verbindung.

A. Ludi

### Neue Zeitschriften

#### «Organic Geochemistry»

A publication of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry. Editor-in-Chief: Irving A. Breger, Reston, Virginia/USA.

This new quarterly periodical, the first number of which appeared in November 1977, has been established in response to the need for a specialised medium for the publication of research in a highly interdisciplinary field. At present, papers concerned with interrelated fields, such as organic chemistry, inorganic chemistry, geology, mineralogy, biochemistry, oceanography, hydrology, atmospheric and extraterrestrial subjects, are published in many scattered journals. It is intended that «Organic Geochemistry» serve as a medium for the publication of reports on all phases of geochemistry in which organic substances play a role.

Further information by the publishing house: Pergamon Press Ltd. (Oxford, New York, Paris, Frankfurt).

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen



## Ausstellerberichte der ILMAC

### 1. Teil

#### Leybold-Heraeus AG, 8057 Zürich

Der Treffpunkt ILMAC gibt uns erneut die Möglichkeit, interessierten Fachleuten unser breit gegliedertes Lieferprogramm an Geräten und Apparaturen für die Vakuum-Technik sowie anderer verwandter Technologien vorzustellen.

Lassen Sie uns auf einige der wichtigsten Exponate kurz hinweisen:

- Für das Absaugen von Lösungsmitteldämpfen haben wir unsere ölgedichteten Vakuumpumpen so weit entwickelt, dass auch Tiefsieder, z.B. Toluol, Dichlorbenzol und anderes, ohne einen Verschleiss der Pumpe zu erwarten, gefördert werden können.

Die Pumpe wird in einem Pumpstand gezeigt, der zusätzlich auspuffseitig einen effektiven Kondensator besitzt, um die Emission von Lösungsmitteldämpfen soweit als möglich herabzusetzen. Diese Pumpenanordnung kann aber auch in der Version als Brüdenverdichter wie eine Wärmepumpe betrieben werden.

- Eine Weiterentwicklung unserer gut bekannten Kurzwegdestillationsanlage stellt die Molekulardestillationsapparatur KDT 6 dar. Diese Anlage ist ganz aus Glas aufgebaut und sowohl für das Labor als auch für die Kleinproduktion ausserordentlich gut geeignet.

- Für die Erzeugung von Hoch- und Ultravakuum ohne Kohlenwasserstoffe, was vor allem für spezielle Mikroanalysengeräte, Massenspektrometer und Elektronenmikroskope wichtig ist, zeigen wir die neue Turbomolekularpumpe, TURBOVAC 120. Die Einbaulage dieser Pumpe kann beliebig gewählt werden.

- Die Gefriertrocknung, ein weiteres, sehr wichtiges Arbeitsgebiet unseres Hauses, wird durch die neue Gefriertrocknungsanlage für das Labor, Typ GT 2, repräsentiert.

- Auch für die Chemie und vor allem für die Laboratoriumstechnik ist oft die Dichtheit von Systemen eine zwingende Voraussetzung, um die Qualität der darin hergestellten Produkte sicherzustellen. Mit den Helium-Lecksuchern Ultratest M und Ultratest F stellen wir Spitzengeräte für derartige Prüfmessungen vor.

- Mit der Analysetechnik bietet Leybold-Heraeus neuartige Technologien an, die nicht direkt mit der Vakuumtechnik verbunden sind. Der Infrarot-Gasanalysator Binos ist ein Beispiel dafür. Für viele

Gase, die in der Praxis aus Gründen der Toxizität, für die Prozesssteuerung oder aus Reinheitsgründen gemessen werden müssen, kann dieses Analysengerät eingesetzt werden. Es stellt z. B. auch ein integrierendes Bauteil der ebenfalls ausgestellten Schnellanalytoren für Kohlenstoff und Stickstoff, Typ CSA, dar.

Parallel zur Ausstellung halten Spezialisten unseres Hauses Vorträge über:

- Besondere Probleme der Vakuumtechnik in der Chemie
- Biomedizinische Untersuchungen mit der neuen Laser-Mikrosonde Lamma
- Qualitätskontrolle mit Methoden der Vakuumtechnik.

Halle 27, Stand 331

Leserdienst 12

#### Glas Keramik, DDR-108 Berlin

Auch 1978 präsentiert Glas Keramik, Volkseigener Aussenhandelsbetrieb der DDR, auf der ILMAC Basel wieder sein breites Sortiment der technischen Glasindustrie der DDR.

Glasrohrleitungen aus Borosilicatglas mit dem Warenzeichen Rasotherm®, Geräte für die Gasanalyse und Wasserprobenentnahme sowie Volumenmessmittel aus Glas und chemisch-technisches Hohlglas sind Erzeugnisse aus dem VEB Kombinat Technisches Glas Ilmenau, dem grössten und modernsten Produzenten technischen Glases in der DDR, dessen Sortiment sich vom einfachen chemisch-technischen Hohlglas über Messgeräte aus Glas bis hin zum Arbeitsmittel der Kategorie des wissenschaftlichen Gerätebaus erstreckt.

Der VEB JENAer Glaswerk Schott & Gen., Jena, ist in Basel u.a. mit einer Reaktionsanlage aus Borosilicatglas mit dem Warenzeichen Rasotherm® für diskontinuierliche Flüssigphasenreaktionen vertreten.

Eine breite Palette von Thermometern, vom Laborthermometer bis zum chemischen Thermometer, zeigt der VEB Thermometerwerk Geraberg.

Erstmals werden in der Schweiz Feinstkornprüfsiebe (Mikropräzisionssiebe) aus dem VEB Feinoptik Bad Blankenburg für die granulometrische Analyse grobdisperser Stoffe und deren grössenmässigen Trennung gezeigt.

Halle 26, Stand 375

Leserdienst 13

#### Armin Lüdi, 3028 Spiegel-Bern

Die Firma W. Memmert KG, Schwabach BRD, in der Schweiz vertreten durch die Firma Armin Lüdi, Spiegel-Bern, stellt ihre sämtlichen Produkte aus. Sie fabriziert seit 1946 ausschliesslich Wärmeschränke und Wasserbäder (die ersten «viereckigen» Wärmeschränke stammen von ihr) in Grossserien. Sie ist eine der weltgrössten Firmen auf diesem Sektor und ist daher in der Lage ihre Geräte zu einem interessanten Preis anzubieten.

11 Grundgrössen Wärmeschränke von 12 bis 720 l Inhalt in den verschiedensten Ausbauprodukten ergeben ein Programm von über 500 Modellen vom Kühlbrutschrank ab 0°C bis zum Hochtemperaturschrank bis 400°C.

Sechs Wasserbadgrössen (und Ölbäder) mit Schrägdeckeln für Bakteriologie usw. oder Lochringsätzen für Kolben usw. mit den dazu passenden Reagenzglasensätzen oder Kindermilchflaschen-Gestellen ermöglichen eine Verwendung in allen Bereichen von Forschung und Industrie.

Die Gerätegehäuse sind aus nichtrostendem Edelstahl, hochglanzpoliert hergestellt, was ihnen ausser einem ansprechenden Aussehen eine hohe Wertbeständigkeit verleiht.

Memmert verkauft seine Apparate in über 80 Länder der Erde. In der Schweiz sind mehr als 25000 Wärmeschränke und Wasserbäder in Betrieb.

Memmert-Apparate sind SEV-geprüft.

Halle 26, Stand 361

Leserdienst 14

#### Zivy & Cie. S. A., 4104 Oberwil/BL

Neuheiten die an der ILMAC von N. Zivy & Cie S. A. gezeigt werden:

Die neue MSE «Chilspin» Tisch-Kühlzentrifuge. Sie zeichnet sich durch ihre platzsparende kompakte Bauart aus und verfügt über ein ausserordentlich leistungsfähiges, regulierbares und in die Maschine integriertes Kühlaggregat (Kompressor). Die Laufruhe ist bemerkenswert. Der Motor wird separat durch einen Ventilator gekühlt. Das Fassungsvermögen ist gross (6 × 100 ml) und hohe Drehzahlen können mit der Chilspin erreicht werden (bis 6100 U/min 6030 xg). Die Bremswirkung ist dosierbar. Ein Sicherheits-Deckelverschluss ist vorhanden. Die pneumatische Halterung erlaubt es, den Deckel in jeder

gewünschten Lage festzuhalten. Die Maschine kann auch auf einem Trolley unter den Labortisch geschoben werden. Alle Zubehörteile der ungekühlten Super-Minor Zentrifuge passen auch in die Chilspin.

Automatischer Probensammler von Cole Parmer. Die Gewässer- und Abwasserkontrollen erfordern in erster Linie sorgfältige Probenentnahme. Sei es für die Kontrolle von industriellen Abwässern, die Probenentnahme in Aufbereitungsanlagen oder zum Studium der Wasserqualität von Flüssen und Seen, der automatische Probensammler erleichtert diese Arbeiten. Das Modell 7578 ist für kontinuierliches, unbeaufsichtigtes Arbeiten konzipiert.

Masterflex «Unified»-Antriebsaggregat in neuer kompakter Bauweise. Diese neue Antriebseinheit enthält Motorantrieb und Regler in einem einzigen Gehäuse. Der Motor ist zusätzlich durch einen wirkungsvollen Ventilator gekühlt. Mit dem Dreipunkt-Kippschalter kann einerseits die Drehrichtung bestimmt und andererseits der Motor ohne Verstellen des Drehzahlreglers angehalten werden. Beim Wiedereinschalten bleibt die vorhergehende Einstellung bestehen. Die Reproduzierbarkeit der Durchflussmenge ist dadurch gewährleistet. Die elektronische Steuerung in Form von steckbaren Einheiten ist leicht auswechselbar.

Mazzali Vakuumtrockenschrank in modernster, äusserst sorgfältiger Ausführung für höchste Ansprüche. Temperaturbereiche von +20 bis +80°C oder +40 bis +200°C. Mit Zeitschaltuhr und nach Wahl mit verschiedenen Steuersystemen erhältlich, z. B. Fenwal Thermostat oder elektronische Steuerung nach DIN 43700 mit Möglichkeit zum Anschluss an Schreiber und Programmiergerät. Kammer aus Aluminium speziell anodisiert und chemikalienresistent. Die Stahltüre ist an speziellen Teleskop-scharnieren aufgehängt, was einwandfreien Verschluss garantiert.

Cultmatic 800 für die programmgesteuerte Zubereitung und Sterilisierung von sämtlichen Nährböden oder Nährlösungen sowie deren Ausguss. Füllmenge bis zu 8 Liter. Das Material wird fortwährend umgerührt. Vorwahl der Sterilisationszeit von 10 bis 60 min. Die Ausgusstemperatur ist vorwählbar zwischen 45° bis 60°C. Der ganze Ablauf erfolgt vollautomatisch.

Halle 27, Stand 355

Leserdienst 15

### Perkin-Elmer AG, 8700 Küsnacht

Perkin-Elmer zeigt an der ILMAC '78 das umfassendste Programm mikrocomputer-gesteuerter Analysengeräte.

Alle wichtigen Methoden der Instrumental-Analytik sind präsent:

Die Spektroskopie im UV-, sichtbaren, NIR- und IR-Bereich, die Atom-Absorption und Fluoreszenz, die Gas- und Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie, die Kernresonanz und die Thermoanalyse.

In der UV-VIS-NIR-Spektroskopie wird erstmals das neueste Angebot mikrocomputer-gesteuert sein, vom einfachsten bis zum Doppelmonochromator- und Bifrequenz-Gerät (Modelle 552, 554, 555, 557 und 340).

In der IR-Spektroskopie werden die bewährten Spektrophotometer der Serie X97 und X99 und das neue 580b mit elektronischer Verhältnisbildung und gesteigerter Lichtenergie vorgeführt. Die Datenauswertung der mikrocomputer-gesteuerten Geräte 599 und 580b erfolgt auf dem erstmals präsentierten Perkin-Elmer IR-Datensystem mit Videoterminal.

Ebenfalls als Premiere wird in der Atom-Absorption die programmierte, vollautomatische, sequentielle Mehrelementanalyse gezeigt. Die Atomisierung kann sowohl mittels Flamme als auch durch Graphitofen erfolgen und mittels Magnetkarten für bis zu 6 verschiedenen Elementen vorprogrammiert werden (Modell 5000 + HGA-500, AS-1, AS-3, AS-50).

Für die Fluoreszenz werden zwei neue Spektrophotometer erhöhter Empfindlichkeit vorgestellt. Alle eignen sich auch optimal als LC-Detektoren (Modelle 650 und 2000).

In der Gas-Chromatographie wird die erfolgreiche SIGMA Serie mit neuen Zubehörteilen für die automatische und halbautomatische Probenaufgabe aus der flüssigen und Dampfphase ergänzt (Modelle AS-99 und HS-6).

Die Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie umfasst die Serien 1, 2 und 3 von bewährten Pumpen bis zum mikrocomputer-gesteuerten Gradientensystem mit automatischer Proben-Dosierung und neuen UV- und Fluoreszenz-Detektoren, inkl. Spektrenaufnahme getrennter Komponenten.

In der Kernresonanz wird erstmals ein preisgünstiges FT-Spektrometer für Routinemessungen vorgestellt (Modell R-600).

In der Thermoanalyse werden neu die Thermowaage TGS-2 und der thermomechanische Analysator TMS-2 durch Mikrocomputer gesteuert (System 4). Das bewährte, quantitative DSC-2 Kalorimeter wird rechnergesteuert gezeigt.

Halle 27, Stand 531

Leserdienst 16

### IG Instrumenten-Gesellschaft AG, 8045 Zürich

So wie die IG an der ILMAC nur einen Querschnitt durch ihr Programm zeigen kann, so kann diese Standbesprechung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

Allgemein verspricht man sich viel von dieser Messe und diesen Erwartungen wird die IG Rechnung tragen, indem sie mit einem vollständigen Team von kompetenten Beratern anwesend sein wird. Sie freuen sich auf Ihren Besuch und werden ver-

suchen, die hoffentlich zahlreichen Besucher in kompetenter Art zu beraten.

Von den ausgestellten Geräten werden die folgenden auf besonderes Interesse stossen: *Coulter*. Die erfolgreiche Reihe der vollautomatischen Blutkörperzählgeräte wird erweitert: Nebst dem diesen Sommer neu vorgestellten Coulter S junior (3 Parameter) wird der Coulter S 5 (5 Parameter) zum ersten Male einem breiten Publikum vorgestellt.

Der bereits mehrfach bewährte klinisch-chemische Analysenautomat Coulter Kem-O-Mat wird auch an der ILMAC auf das entsprechende Interesse stossen.

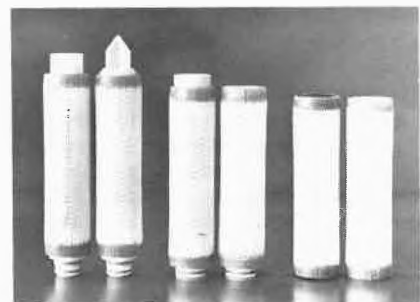
*Paar*. Das neue Dichtemessgerät DMA-55. Es erlaubt die direkte Dichtemessung von Flüssigkeiten und Gasen mit einer Genauigkeit von  $\pm 1 \times 10^{-6}$  g/cm.



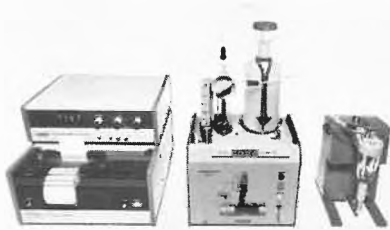
*Sartorius-Waagen*. Nebst der neuen elektronischen Präzisionswaage der Modellreihe 3800 für 30 kg mit einer Ablesbarkeit von 1 g wird die IG mit Sartorius auch zeigen, dass durch den konsequenten Einsatz von Mikroprozessoren Waagen billiger, präziser und servicefreundlicher sind.

*Sartorius-Filter*. Aus dem vielseitigen Programm für die Membranfiltration lassen sich die folgenden Neuheiten erwähnen: Nährkartonscheiben werden in eine sterile Petrischale verpackt geliefert; bei der Neuentwicklung der Ein- und Mehrschichten-Filtrationsgeräte wurden die GMP («Good Manufacturing Practice»)-Richtlinien konsequent eingehalten und die Programm-erweiterung im Filterkerzensortiment erlaubt noch bessere Anpassung an das jeweilige Einsatzgebiet.

*Whatman*. Zum ersten Male kann die IG dieses Programm von Filterpapieren und Chromatographie-Hilfsmitteln einem brei-



ten Publikum zeigen. Seit Anfang dieses Jahres ist die IG Generalvertreter für die Schweiz. Das gleiche gilt auch für das *Omni-fit*-Programm von *Bio-Lab* – umfassendes Angebot an Chromatographie-Fittings. *Flow*. Immer wieder wird das Programm der Zellkulturen, Seren, Medien usw. durch sinnvolle Erweiterungen ergänzt. Dies dürfte auch für die ILMAC zutreffen. *Radiometer*. Blutgasanalytoren, Titrationsausrüstungen, pH-Meter, Flammenphotometer. Dies sind einige Rosinen aus dem Radiometer-Programm, die immer wieder verlangt werden.



Und natürlich werden auch die wichtigsten Geräte von LAUDA, IKA, NUNC, ISCO, usw. zu sehen sein.

Sie sehen, ein Besuch wird sich auf jeden Fall lohnen. Nicht zuletzt auch wegen den gut gekühlten Getränken aus einer Revco-Tiefkühltruhe.

Halle 27, Stand 335/343 Leserdienst 25

### Heraeus Laborgeräte AG, 8045 Zürich

Auf 90 m<sup>2</sup> zeigt die Heraeus an der ILMAC einen guten Querschnitt durch ihr umfassendes Programm für jedes Labor.

Die Firma Heraeus verbindet mit ihren Produkten Tradition, Erfahrung, Vielseitigkeit und Service und ist in allen Labors weltweit bestens eingeführt.

Als *absolute Neuheiten* möchte die Heraeus Laborgeräte AG die folgenden Geräte erwähnen:

*Digifuge* – die neue Heraeus-Christ Zentrifuge, die Drehzahl und Laufzeit in Zahlen anzeigt. Mit dieser Fuge (bis 6000 U/min) hält die Digitaltechnik mit den anerkannten Vorteilen einfacher Bedienung und leichter Ablesung auch Einzug in die Zentrifugationsroutine.



Weitere neue Kleincentrifugen sind: *Praxifuge*, *Haemofuge*, *Labofuge I* gekühlt oder ungekühlt.

*CO<sub>2</sub>-Brutschrank mit O<sub>2</sub>-Regelung* – mit der konsequenten Weiterentwicklung der bewährten CO<sub>2</sub>-Schränke konnten die Kulturbedingungen noch einmal optimiert werden. Die elektronische Regelung erlaubt die Einstellung und exakte Regulierung der Sauerstoffanteile zwischen 0 und 100%.

*Automatischer Toc-Analysator Liquitoc* – Im Rahmen des Umweltschutzes spielt die TOC-Bestimmung zur Wasser- und Abwasserkontrolle eine bedeutsame Rolle. Das Gerät Liquitoc arbeitet schnell, ist wenig störanfällig und hat eine sehr niedrige Erfassungsgrenze.



Liquitoc wurde auf der Basis des bewährten Rapid C nach Merz entwickelt.

*Xenontest 250* – Schnellbelichtungs- und Bewitterungsprüfgerät der neuesten Generation. Es besitzt die moderne Strahler-Filtertechnik des Xenontest 1200 und die einfache Bedienung aufbauend auf dem Suntest-Prinzip. In kurzer Zeit können mit dem Xenontest 250 zuverlässige Prüfergebnisse der Licht- und Wetterbeständigkeit der verschiedensten Materialien erzielt werden.

Natürlich sind dies nicht alle Neuheiten der Heraeus. Da für Forschung und Entwicklung viele Millionen DM ausgegeben werden um den Qualitätsstandard zu halten und neue Technologien zu erschliessen, gibt es auch in vielen anderen Geräten Neuerungen. Vielleicht nicht ganz neue Geräte, aber besserer Bedienungskomfort, neuere Elektronik, höhere Leistungen usw. Darum hier die Erwähnung der kompletten Produktgruppen, die ausgestellt werden und die die Heraeus Laborgeräte AG, Zürich exklusiv für die Schweiz vertritt:

*Heraeus-Elektrowärme*. Die breite Palette elektrisch beheizter Wärme-, Trocken-, Vakuum- und Brutschränke sowie Muffel-, Kammer-, Rohr- und Tiegelöfen sind dank ihrer Zuverlässigkeit in vielen Labors unentbehrlich geworden.

*Heraeus-Industrieöfen*. Elektrisch beheizte Trocken- und Wärmeöfen in Schrankbauweise oder als Banddurchlauföfen oder Öfen für spezielle Problemlösungen.

*Heraeus-Analysentechnik*. Hochpräzise Geräte und Automaten für die Elementaranalyse, Thermoanalyse, Getränke- und Was-



seranalysen bilden die Schwerpunkte des Programmes.

*Heraeus-Christ*. Das breite Laborzentrifugenprogramm geht von der einfachen Tischzentrifuge bis zur anspruchsvollen präparativ-analytischen Ultrazentrifuge für Drehzahlen bis 70000 U/min und Schwerefelder bis 416300 × g.

*Vötsch*. Kältegrade bis -90°C und Hitze bis +200°C können in Test- und Prüfkammern des Vötsch-Lieferprogrammes erreicht werden. Vom Tischgerät bis hin zur begehbaren Grossraumanlage.

*QLG*. Geräte zur Prüfung von verschiedensten Materialien auf ihre Licht- und Wetterechtheit sowie manche Spezialentwicklung umfasst das Programm.

*Grant*. Das preis- und qualitätsbewusste Programm von Laborgeräten wie thermostatische Bäder, Schüttel- und Siedebäder, Blockthermostate, Regler, Umwälzgeräte usw.

An unserer Bar erwarten Sie an der ILMAC unsere Berater sowie die beliebten Heraeus-Getränke. Wir freuen uns auf Ihren Besuch.

Halle 27, Stand 333 Leserdienst 26

### Gemeinschaftsstand des British Overseas Trade Board und Labware Promotions

*Mischer, Mischwerke und Granulierapparate* Pulvermischer, Granulierapparate und Mischwerke werden die Haupterzeugnisse sein, die *T. K. Fielder Ltd.* vorführen wird. Die Anwendungsbereiche der intensiven Pulvermischer, die vorgeführt werden, umfassen unter anderem PVC Vormischungen, ABS Farbstoffe, Gummimehl, pharmazeutische Pulver und Kosmetika. Sie sind geeignet für das Mischen von trockenen Pulvern, Spänen, Flocken und Körnern mit kleinen Mengen aktiver Ingredienzen und finden deshalb auch Anwendung in der Nahrungsmittelindustrie, wo sie zur Beimischung von Geschmacksstoffen und Zusätzen in Nahrungsmitteln verwendet werden können. Schnellaufende Mischer/Körnmaschinen der Firma sind so konzipiert, dass sie das Trockenmischen und die nasse Körnung in einem einzigen Arbeitsablauf integrieren, der von einer einzigen Bedienungsperson überwacht werden kann, bei konstanter und reproduzierbarer Qualität, ungeachtet der Anzahl Posten, die ver-

arbeitet werden. Diese Einheiten sind von besonderer Wichtigkeit in der pharmazeutischen Industrie und werden für Laboratoriums-, Versuchsanlagen- und Serienherstellungsaufgaben geliefert.

#### *Metallwaren und Instrumente für Laboratorien*

Ein breites Sortiment an Metallwaren und Instrumenten für Laboratorien wird von der *Denly Export* gezeigt. In ihrem Ausstellungsgut findet sich unter anderem eine vollständig automatisierte Kulturenteller-Aufreichmaschine, die zur Verwendung in Routineuntersuchungen und anderen bakteriologischen Laboratorien geschaffen wurde. Andere ausgestellte Gegenstände sind unter anderem Blutmischer, Schüttelapparate, Taumeltrockner, Karusselle und Wippen, sowohl für spezialisierte, als auch für allgemeine Laboratoriums-Verwendungszwecke, sowie verschiedene Sicherheitschränke und Flaschenbehälter. Es werden auch Speichersysteme für Mikroskop-Dias, Glasbilder, Paraffinblöcke und Probeflaschen gezeigt.

#### *Analytischer Instrumentierungs-Zubehör*

*Cathodeon* wird ein breites Serienprogramm von Glühdraht-Trägerperlen für Massenspektrometer, Deuteriumlampen und Hohlkathodenlampen, ebenso Küvetten für die Spektroskopie und Glas-auf-Metall-Dichtungen zeigen, zusammen mit Spektralquelllampen, die so konzipiert sind, dass sie zu den meisten Fabrikaten analytischer Instrumentarien passen. Andere Produkte umfassen einen Infrarot-Detektor auf der Grundlage des Golay Prinzips, der eine neue Dimension der Empfindlichkeit bieten soll und frei von Störgeräuschen ist, sowie eine neue Niederspannungs-Quecksilberlampe, die erst kürzlich entwickelt worden ist.

#### *Kunststoff-Röhren und -Formstücke*

Zwei verschiedene Serienprogramme werden von der *Glynwed Plastics Ltd.* an die Ausstellung gebracht. Eines der Programme umfasst eine Reihe von Kunststoffröhren und Formstücken, die speziell für den sicheren Transport von korrodierenden Ablaufflüssigkeiten konstruiert sind, und das andere ist ein Programm von Metallventilen, die zur Überwachung wesentlicher Funktionen im Laboratorium vorgesehen sind. Die Röhren und Formstücke unter dem Handelsnamen «Vulcathene» sind aus grauem Polypropylän hergestellt, und das chemische Röhrensystem wird nach ISO Empfehlungen für äussere Röhrendurchmesser (Ref.161) in fünf Grössen von 50 bis 110 mm fabriziert. Ausser Kupplern, Kniestücken, T-Stücken und Abzweigröhren enthält das System Spritzguss-Aussgussbecken, Tropfbecher, Syphons und Inspektionsgelenke. Auch eine patentierte mechanische Dichtungsmethode wird vorgeführt, die entwickelt wurde, um eine Verbindung herzustellen, die leicht abmontiert und wieder zusammengesetzt werden kann,

ohne dass die Wirksamkeit der Dichtung beeinträchtigt wird.

#### *Temperatur-Indikatoren und Temperaturwächter*

*Control and Readout Ltd.* wird ein Digitalinstrumentarium vorführen, das hauptsächlich für die Temperaturmessung und zu Überwachungszwecken entwickelt worden ist. Von besonderer Bedeutung ist der Temperaturindikator Typ 206 dieser Firma, eine Einheit mit automatischer Kaltverbindungskompensation, die von Thermoelementen aus betrieben werden, oder Platinthermometer. Ein ganzes doppelpoliges Programm dieser Instrumente ist lieferbar, und deren hervorstechende Merkmale sind unter anderem die grosse, helle LED (lichtaussendende Diode-)Anzeige, hohe Genauigkeit mit 256 Zwischenstopstellen, raschem Messbereichwechsel mit Einsteckkarten und Einrichtung für eine breite Skala verschiedener Temperaturbereiche. Wahlweise können binärcodierte Dezimalziffernausgabe und Analogausgabe geliefert werden.

#### *Automatische chemische Analysegeräte*

Ein neuer Datenverarbeiter, der angeblich der einzige seiner Art in der Welt sein soll, wird der Glanzpunkt der Ausstellung einer britischen Gesellschaft sein. Die freistehende Einheit ist für die Einbeziehung der neuesten Entwicklungen in Mikroprozessoren konzipiert und schliesst ein umfassendes Computerprogramm mit ein, das so ausgelegt ist, dass es für die Mehrzahl der bekannten analytischen Situationen geeignet sein sollte. Das Gerät kann an maximal acht Durchströmungsanalysekanälen angeschlossen werden, von denen jeder unabhängig funktioniert, und es kann an Strömungsanalysensystemen des Typs AA1 oder AA11 angeschlossen werden. Ausserdem kann der Prozessor mit einem Flammenphotometer oder atomarer Absorptions-Spektrophotometern mit Analogausgabe verwendet werden. Der Hauptzweck dieses Instrumentes ist, die Resultate aller Instrumente on-line sofort auszudrucken, ein Verfahrensschritt, der im allgemeinen die Aufmerksamkeit eines voll angestellten Labortechnikers erfordert.

Halle 22, Stand 221

Leserdienst 27

### **Polaroid AG, 8037 Zürich**

#### *1. Die Polaroid MP-4 Vielzweck-Kamera*

Die MP-4 ist eine Vielzweck-Kamera mit unübertroffener Vielseitigkeit. Schnelles, leichtes Wechseln der Filmformate und der Kamerafunktionen ermöglicht fast jede fotografische Anwendung. Die Kamera ist für spezielle Aufgaben konzipiert wie das Reproduzieren von Vorlagen, die Fotografie von Kleinteilen und Präparaten, die Makrofotografie, Mikrofotografie und die Fotografie vom Stativ im Studio oder im

Freien. In all diesen Anwendungsbereichen erlaubt die Kamera die Verwendung von 13 verschiedenen Sofortbild-Filmen sowie den Einsatz verschiedener konventioneller Materialien.

So findet die MP-4 z.B. in der Nuklearmedizin ihre Anwendung. Dabei ist eine ihrer wichtigsten Reproduktionsaufgaben die Herstellung von Duplikaten bildhafter Untersuchungsergebnisse, die dem einweisenden Arzt zusammen mit dem Befund zugesandt werden.

#### *2. Die Polaroid CU-5 Kamera für problemlose Nahaufnahmen*

Die Polaroid CU-5 Kamera nimmt der Nahaufnahme ihre besonderen Probleme. Die Beleuchtung ist eingebaut. Der Abbildungsmaßstab und die jeweilige Objektgrösse sind festgelegt. Die Scharfeinstellung entfällt. Die Kamera ist leicht und kompakt.

Mit der CU-5 ist es einfach, Versuchsergebnisse, Berichte oder Dokumente zur Weitergabe an die verschiedenen Abteilungen im Geschäft, in der Industrie, in der Wissenschaft, in der Forschung und Medizin aufzuzeichnen.

So eröffnet z.B. die Polaroid CU-5 Dentalkamera der Zahnmedizin neue Wege. Sie ermöglicht praktisch jede Art intra- und extraoraler Aufnahmen. Darüber hinaus hat sie sich bei der Dokumentation kieferorthopädischer Regulierungen vielfach bewährt.

#### *3. Die Polaroid SX-70 Alpha I Sofortbild-Kamera*

Die SX-70 Alpha I ist eine faltbare, einäugige Spiegelreflex-Kamera mit Schnittbild-Entfernungsmesser. Der Einstellbereich geht von 26 cm bis unendlich. Durch Aufsetzen einer Nahlinse lässt sich der Nahbereich bis zu einem Massstab von 1:1 stufenlos erfassen. Die Elektronik der Kamera korrigiert kleine Einstellfehler und steuert die Belichtung bei Blitzaufnahmen.

So eignet sich die SX-70 z.B. besonders in der Rheumatologie zur Kontrolle bei schnell verlaufenden, makroskopisch erfassbaren Krankheitsbildern wie akute Gicht oder entzündliche Gelenkschwellungen bei P.c.P. Die geringe Grösse der Kamera ermöglicht ihren Einsatz sowohl im täglichen Routinebereich auf der Station als auch im Ambulatorium oder auf der Notfallstation.

#### *4. Die Polaroid Mini-Portrait 402*

Die Kamera ist mit vier vergüteten und farbkorrigierten Objektiven 1 : 8/125 mm ausgestattet. Die Aufnahmeentfernung beträgt 1,20 m. Objektivdeckel schützen die hochwertigen Objektive vor Beschädigung und können zusätzlich für Einzelaufnahmen in verschiedenen Aufnahmestellungen auf das gleiche Film-Blatt benutzt werden.

Die Polaroid Packfilme 8,5 × 10,5 cm lassen sich leicht in die Kamera einlegen. Der belichtete Film wird aus der Kamera herausgezogen, um den Selbstentwicklungsprozess einzuleiten. In einer Minute ist der Satz mit 4 Miniportrait-Bildern fertig.

Die Miniportrait Kamera Modell 402 eignet sich besonders für die plastische Chirurgie. So kann der Heilungsprozess nach plastischen Operationen in seinen verschiedenen Stadien dokumentiert und auf einem Filmbblatt von vier verschiedenen Perspektiven aus festgehalten werden.

#### 5. Polaroid ID-3 Ausweis-System

Das Polaroid ID-3 Identifikations-System ist ein vollständig integriertes System, das die Herstellung von Ausweiskarten auf einige wenige Schritte reduziert. Es wurde entwickelt um hochwertige Ausweise von hervorragender Qualität schnell und einfach herzustellen, ohne dass ein komplizierter Aufbau oder eine erfahrene Bedienungskraft erforderlich ist. Der stabile Tragkoffer hat alle zur unmittelbaren Herstellung von Foto-Ausweiskarten erforderlichen Geräte eingebaut. So sind Kamera, Elektronenblitzgerät, Entwicklungszeituhr, Schneidegerät und Laminator zu einer Einheit von nur 27 kg Gewicht zusammengefasst. Anderes Zubehör ist nicht erforderlich.

Das ID-3 Ausweis-System wird in der Organisation der Personalkontrolle in Spitälern eingesetzt. Der Polaroid Foto-Ausweis eignet sich hervorragend für die Abrechnungskontrolle in der Kantine, zur Zutrittskontrolle für geschlossene Abteilungen wie Medizinausgabestellen etc. Im weiteren gewähren verschiedene Institutionen den Spitalangestellten Preisvergünstigungen bei Vorzeigen eines entsprechenden Ausweises.

Halle 26, Stand 591

Leserdienst 28

#### Dr. Bender & Dr. Hobein AG, 8042 Zürich

Seit über 25 Jahren ist Bender & Hobein führend auf dem Gebiet der Elektrophorese. Als Neuentwicklungen zeigt B & H die automatischen Scanner Elphormat III und Elphograph III für Elektrophoresentrennungen in Medizin und biologischer Forschung auf Azetatfolien, Akrylamidgel und weiteren Trägermaterialien. Beide Apparate zeichnen mittels modernster Elektronik das Pherogramm der Trennung und integrieren vollautomatisch die Fraktionswerte. Das Modell Elphormat III wertet zudem selbstständig und vollautomatisch bis zu 27 Elektrophoresentrennungen in direkter Folge aus. Das Gerät notiert selbständig: Datum, fortlaufende Probennummer, Extinktionskurve, Relativ- und Absolutwerte der Fraktionen. Gebaut werden beide Geräte durch die B & H-Niederlassung in München.

Als Ergänzung des Programms werden in der Schweiz die Modelle Integraph CH und Integraph Junior fabriziert. Der Integraph CH eignet sich besonders für die Auswertung von problematischen Trennungen in der medizinisch biologischen Forschung. Der Integraph Junior ist die äusserst preisgünstige Variante für die Routine-Elektrophorese im medizinischen Labor mit kleinerem Budget.

Als weitere Neuheit steht auf dem B & H-Stand eine Weiterentwicklung der bekannten VaP-Geräte nach Prof. Hannig für die trägerfreie, präparative elektrophoretische Trennung von hochmolekularen Stoffen bzw. von Gemischen lebender Zellen, Viren und Bakterien. Die deutlich verbesserten Leistungsdaten dieser Apparatur in Verbindung mit zahlreichen Verbesserungen im Detail ermöglichen einen erweiterten Anwendungsbereich des Gerätes und der Methode.

Schwerpunkt bei Bender & Hobein sind Geräte für die Mikrobiologie, insbesondere diejenigen der Firma B. Braun Melsungen/BRD, welche von B & H in der Schweiz vertreten wird. Ausgestellt werden Braun-Laborfermentoren, Braun-Homogenisatoren, das Braun-Aggregometer, die Braun-Thermostatenreihe Thermomix 1400, sowie die Braun-Präzisionspumpen und Verdünnungsgeräte für Fermentation, pharmazeutische Forschung, medizinische Labortechnik und Humaninfusion.

Ebenfalls vorwiegend für Mikrobiologen ist der Temperatur-Gradienten-Inkubator interessant, der zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Verhaltens von Mikroorganismen und anderer Reaktionen dient. Es können gleichzeitig 30 Versuche verteilt über einen Temperaturbereich von max. 115°C gefahren werden. Die preisgünstigen Virtis-Gefriertrockner, sowie Neslab-Tauchkühler für Temperaturen bis -100°C runden das Programm ab.

Für den Fachmann aus dem analytischen Labor zeigt B & H als Neuheit den automatischen Karl-Fischer-Titrator Photovolt Aquatest II. Erstmals in der Schweiz an einer Ausstellung zu sehen sind der automatische Flammprüfer, bzw. das Penetrometer mit Digitalanzeige der Firma Sommer & Runge, Berlin, sowie das Chromatographiesäulenprogramm Wright-Kenley für Labor und Produktion.

Auf grosses allgemeines Interesse stossen auch erfahrungsgemäss die Bransonic-Ultraschallreinigungsbäder, mit welchen nicht nur alle möglichen Teile aus Feinmechanik, Optik, Elektronik, Chirurgie, Zahntechnik, usw. gründlich und schonend gereinigt werden können, sondern ebenso gut Laborutensilien aller Art, wie z.B. Kapillarpipetten, Glasfritten u.a. für Büsten schwer zugängliche Geräte.

Daneben zeigt Bender & Hobein Apparate für den allgemeinen Laborbedarf wie Trockenschränke, Schüttler, Rührer, Zentrifugen, Durchlaufkühler, Mixer, usw.

Die Firmengruppe Bender & Hobein mit Niederlassungen in Zürich, München, Karlsruhe, Freiburg i/Br., Ulm u.a. feiert dieses Jahr ihr 90jähriges Bestehen. Neben Laborgeräten führt der Aussteller ein umfangreiches Chemikalienprogramm. Der Gesamtumsatz der Gruppe betrug im Jahr 1977 rund 50 Mio. Franken.

Halle 26, Stand 445

Leserdienst 29

#### Camag, 4132 Muttenz

Camag Mikro-Applicator für Probendosieren in DC und HPDC

Der Camag Mikro-Applicator dient zum Auftragen quantitativer Probenvolumina zwischen 0.1 und 2.2 Mikroliter in der Dünnschicht-Chromatographie. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip einer Spritze, deren Kolben gegen einen mit dem Mikrometer einstellbaren Anschlag betätigt wird. Daher spielen die kapillaren Fliesseigenschaften der zu dosierenden Lösung keine Rolle, und es können auch Auftragungen auf Schichten geringer Saugfähigkeit, z.B. Reversed-Phase Schichten, vorgenommen werden.

Der Mikro-Applicator wurde nach dem Vorbild des Camag Nano-Applicators konstruiert, welches nach dem gleichen Prinzip arbeitet und für Probenauftragungen im Bereich von 10-220 Nanoliter in der Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie dient.

Die Reproduzierbarkeit der Probendosierung ist bei Volumina ab ca. 20% des Maximalvolumens besser als  $\pm 1,5\%$  (rel. Standardabweichung). Die Reinigung ist einfach und wirksam, da nach Lösen einer Bajonettverbindung stets das gesamte Spritzenvolumen zur Spülung zur Verfügung steht, unabhängig von der gewählten Volumeneinstellung. Die Positionierung auf der Dünnschicht-Platte geschieht durch Einsetzen in die Halterung einer Grundplatte. Dabei ist die Spritzennadel automatisch auf die Schichtoberfläche justiert.

Halle 26, Stand 255

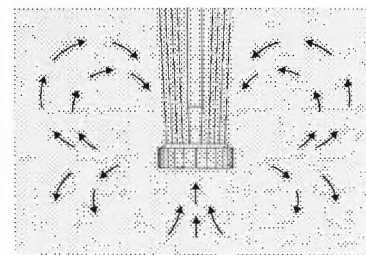
Leserdienst 30

#### Novasina AG, 8050 Zürich

Neue Instrumente für die Materialfeuchtemessung

Die Novasina AG beschäftigt sich seit Jahren mit der Herstellung und dem Ver-

## Die beste Mischung CHEMCOL-Mischer für Labor und Produktion



CHEMIECOLOR AG

Abt. Maschinen Tel. 01-715 21 21  
Seestr. 42 Telex 52194 cckil ch  
8802 Kilchberg

Leserdienst 31

trieb von Feuchte- und Temperaturmessinstrumenten für die Labor- und Prozesstechnik. Im Rahmen des Gemeinschaftsstandes der Swissexport-Gemeinschaft (Halle 26, Stand 551) stellt die Firma erstmals in der Schweiz ihr neues Produktsortiment aus. Dieses besteht aus einer Reihe von tragbaren analogen und digitalen Anzeigern, sowie einer Reihe von Funktionsmodulen für den Zusammenbau in 19"-Rack's nach Kundenspezifikationen. Erstmals wird auch eine neue  $a_w$ -Wert (water activity)-Messeinrichtung, bestehend aus thermostatisierten Messgebern und den zugehörigen Steuer- und Auswerteinheiten gezeigt. Der Anwendungsbereich dieser Gerätegruppe reicht von der Kontrollmessung in der Produktion bis zum Forschungslabor.

Ausserdem werden eine Reihe Instrumente für die Klimatechnik vorgestellt, in der es besonders um präzise und zuverlässige Feuchtemessung ankommt.

Halle 26, Stand 551 Leserdienst 32

### Angst + Pfister, 8052 Zürich

#### Kalrez-Elastomer

Kalrez® Perfluorelastomer ist das Resultat intensiver Forschung von Du Pont, welche bereits Teflon® und Viton® hervorgebracht hat. Kalrez® ist ein Gummi, der eine umfassende chemische Beständigkeit – ähnlich derjenigen von PTFE – aufweist. Lediglich einige stark halogenisierte Medien bringen Kalrez® zum Quellen.

Kalrez® hat eine hohe thermische Stabilität und ist daher langfristig bei Temperaturen von 260 bis 288°C kurzzeitig sogar bis 315°C einsetzbar, in Abhängigkeit des verwendeten Compounds.

Die weiteren hervorragenden Eigenschaften des Materials sind:

- minimale Gasdurchlässigkeit
- niedrigste Ausgasung unter Wärme- und Vakuumeinfluss
- geringe Temperaturabhängigkeit des Compression Set
- kleiner Druckspannungsverlust und damit Erhaltung der Dichtungskraft

Kalrez® ist lieferbar in Form von O-Ringen, einlagelosen Schläuchen, Septa für Chromatographie, extrudierten Rundschnüren, formgepressten Platten mit und ohne Einlagen, Folien sowie als Formteile nach Kundenspezifikation.

Die ausgezeichneten Eigenschaften des Materials erlauben eine universelle Verwendbarkeit als Dichtung. Standzeiten werden drastisch verlängert, Stillstandszeiten und damit Kosten reduziert.

Halle 26, Stand 339 Leserdienst 33

## Firmenjubiläum

### 25 Jahre Oertli AG

Die Oertli AG, 8307 Effretikon, ein Handelsunternehmen der Verfahrenstechnik, konnte im Mai dieses Jahres ihr 25jähriges Bestehen feiern. Bei der Firmengründung



im Jahre 1953 war der Unternehmenszweck Handel in Maschinen für die Chemische, Nahrungsmittel- und Kunststoffindustrie. Man begann mit dem Verkauf von Zerkleinerungsmaschinen, die in der aufblühenden Kunststoffindustrie sehr bald ihren guten Absatz fanden.

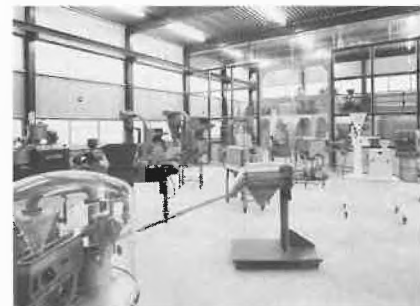
Besonderer Wert wird bei Oertli AG auf praxisnahe Versuche gelegt, die im eigenen, modernst eingerichteten Technikum durchgeführt werden können.

Heute vertritt das Unternehmen mehrere führende Unternehmen auf dem Gebiet der mechanischen Verfahrenstechnik, beliefert die Industrie wie auch Planungsfirmit



Sondermaschinen und Anlagen. Es sind dies hoctourige Mühlen, Siebmaschinen, Windsichter, Mischer in verschiedenen Ausführungen, Verwiege- und Dosieranlagen, Spezialgeräte etc.

Selbst verfügt die Oertli AG über ein umfassendes Know how und wird daher von der Chemischen, Nahrungsmittel- und Kunststoff-Industrie gerne als Berater und Lieferant zugezogen. Langjährige Verbindungen zu Fach- und Hochschulen bringen das flexible Unternehmen frühzeitig in Kontakt mit angehenden Chemie- oder Kunststoff-Ingenieuren.



Eine weitere in die Firma integrierte Abteilung befasst sich ausschliesslich mit Säureschutzarbeiten in Form von Kunstharzbeschichtung oder Steinauskleidung. Auch hier ist Lieferant ein namhaftes ausländisches Lieferwerk.

Der Inhaber der Firma, Max Oertli, sieht den weitem Ausbau seines Unternehmens in der Ergänzung seiner Produktlinie in Anlagen und Maschinen der neuzeitlichen Verfahrenstechnik.

## Phosphatverbot kein Ersatz für Kläranlagen \*

Zum Schutz der Gewässer sind mehr und bessere Kläranlagen notwendig. Nur mit der Fällungsreinigung, einer chemischen Methode, können durchgreifende Erfolge erzielt werden, wie internationale Erfahrungen zeigen. Denn selbst bei einem Totalverbot aller Waschmittelposphate reichen die aus menschlichen und tierischen Ausscheidungen stammenden Phosphate aus, um eine Eutrophierung stehender oder langsam fliessender Gewässer zu bewirken. Darunter wird eine Überdünnung verstanden, die für vermehrtes Wachstum von Algen und bei deren Absterben für Faulprozesse verantwortlich ist, die das Wasser unbrauchbar machen.

Gegen eine Verschärfung des Waschmittellesetzes von 1975 zu Lasten der Phosphate hat sich deshalb die Hoechst AG in einer Pressekonferenz ausgesprochen, mit der sich der grösste europäische Hersteller von Phosphorprodukten erstmals öffentlich in die Diskussion einschaltete. Die vorgeschriebenen Dosierungsempfehlungen seien ausreichend, um Missbrauch zu unterbinden, so Vorstandsmitglied Dr. Wolfgang Hilger, und wörtlich: «Wir wehren uns gegen eine politische Diskriminierung der Waschmittelposphate, die derzeit für Versäumnisse der Abwasserbehandlung vergangener Jahre herhalten soll.»

Noch wird die Hälfte aller kommunalen

Abwässer in der Bundesrepublik Deutschland gar nicht (20%) oder nur ungenügend mechanisch (30%) gereinigt. Und selbst von den vorhandenen mechanisch-biologischen Kläranlagen arbeitet jede dritte unbefriedigend. Mit einer zusätzlichen chemischen Fällungsreinigung sind fast 90 Anlagen ausgestattet. Investitionen in Höhe von etwa 20 Millionen DM reichen für die Einführung der Fällungsreinigung in weiteren Gebieten aus, bei denen mit Eutrophierungserscheinungen zu rechnen ist. Denn

\* Informationstagung der Hoechst AG über Abwasserreinigung am 29. Mai 1978 in Frankfurt

nur etwa 10 % der Bevölkerung wohnen im Einzugsgebiet von Seen, Talsperren oder langsam fliessenden Gewässern. Dagegen würden sich die vom Verbraucher aufzubringenden jährlichen Mehrkosten für die inzwischen vorgeschlagenen Ersatzstoffe auf rund 80 bis 100 Millionen DM belaufen.

Die Fachgruppe Wasserchemie der Gesellschaft deutscher Chemiker gibt in einer Studie, die im Auftrag der Bundesregierung erstellt wurde, die Phosphatzufuhr aus Waschmitteln in den Oberflächengewässern im Mittel mit etwa 40 % an. Ihr Fazit: «Der Eutrophierung stehender oder langsam fliessender Gewässer kann nur dann wirksam begegnet werden, wenn die Abwässer ferngehalten (durch Ringkanalisation) oder die Kläranlagen mit einer chemischen Fällungsstufe ausgerüstet werden.»

Im Mälarsee, mitten in Stockholm, kann man wieder baden. Im seenreichen Schweden waren Anfang 1977 die Abwässer von drei Viertel der Bevölkerung an die Fällungsreinigung und nahezu 100 % an biologische Kläranlagen angeschlossen. Die USA zählen rund 600 Abwasserreinigungsanlagen mit chemischer Fällung, das weniger besiedelte Kanada und die Schweiz jeweils etwa 200.

Das Bundesland Schleswig-Holstein mit seinen vielen Seen und kleinen Flüssen hat sein Sanierungsprogramm mit Hilfe der Fällungsreinigung nahezu abgeschlossen. Auch am Bodensee wurden inzwischen deutliche Verbesserungen der Wasserqualität registriert, nachdem zunehmend Phosphate entsprechend den Empfehlungen der internationalen Gewässerschutzkommission für diesen Raum ausgefällt werden. In Bayern wurden Fortschritte durch Ringkanalisationen um bedrohte Seen erzielt.

Noch ist kein Ersatzstoff gefunden, der die besonderen Eigenschaften der Waschmittelphosphate auch nur annähernd erreicht. Sie helfen den Kalk zu binden, machen das Wasser weich, brechen den Schmutz auf und halten ihn während des Waschprozesses in der Schwebe. Zudem sind sie in jeder Beziehung gesundheitlich unbedenklich. Selbst wenn eines Tages eine Substanz gefunden würde, die den Eigenschaften der Phosphate nahe kommt, liesse sich damit aber das Eutrophierungsproblem nicht lösen. Denn die aus menschlichen und tierischen Ausscheidungen stammenden Phosphate reichen aus, um den Schwellenwert für das unerwünschte Algenwachstum zu überschreiten, wie Beispiele aus den USA zeigen. Deshalb heisst der einzige richtige Ausweg: Weitgehende Abwasserreinigung durch chemische Fällung.

### Gewässerschutz international – Rückführung von Rohstoffen

Gewässerschutz bedeutet in erster Linie Abwasserreinigung. Hierzu stehen mehrere physikalisch-chemische Verfahren zur Verfügung. Man weiss, dass konventionell

zwei Methoden angewandt werden: Die mechanische Klärung zur Rückhaltung der Schlämme und die biologische Abwasserreinigung, die sauerstoffzehrende organische Stoffe abbaut. Wie alle Verfahren haben auch die der Abwasserreinigung einen von der Auslegung und Fahrweise der Anlage abhängigen Wirkungsgrad.

Für den Ausdruck Fällungsreinigung finden Sie auch die Bezeichnungen Chemische Stufe, Chemische Abwasserreinigung, dritte Reinigungsstufe und weitergehende Abwasserreinigung. Gemeint ist die Abwasserreinigung durch Fällung, d. h. Abscheidung der Phosphate.

Die Fällungsreinigung ist als Vorfällung (Fällmittelzugabe in der mechanischen Stufe) oder Simultanfällung (Fällmittelzugabe in der biologischen Stufe) direkt einführbar. Nur die Nachfällung benötigt eine gesonderte 3. Baustufe. Als Mittel zur Fällung werden Aluminium- und Eisen-salze sowie auch Kalk verwendet.

Rund 90 Abwasserreinigungsanlagen laufen in der Bundesrepublik bereits mit der Fällungsreinigung, an die die Abwässer von fast 2,5 Mio Einwohnern angeschlossen sind. Als Schwerpunkte können Schleswig-Holstein und der Bodensee genannt werden.

Alle Anliegerstaaten des Bodensees folgten den Empfehlungen der Internationalen Gewässerschutzkommission für den Bodensee, die die Einführung der Fällungsreinigung beinhalten. Etwa 25 Kläranlagen mit chemischer Stufe arbeiten derzeit im Einzugsgebiet des Bodensees. Die dadurch eingetretene Entlastung des Sees wird spürbar. Von Verbesserungen des Zürichsees berichten Schweizer Fachleute auch als Ergebnis nach Einführung der Fällungsreinigung in rund 30 Kläranlagen seines Einzugsgebietes. Insgesamt nutzen etwa 200 Schweizer Abwasserreinigungsanlagen die Fällungsreinigung, überwiegend als Simultanfällung.

Ein neues Schweizer Verfahren nach dem Filtrationsprinzip ermöglicht eine weitere Steigerung der Phosphatentfernung.

Die grössten von der Eutrophierung bedrohten Gewässer der Welt sind die Grossen Seen in Nordamerika. Die USA und Kanada trafen 1972 in der International Joint Commission eine Übereinkunft zur Reduzierung der die Seen belastenden Phosphatfrachten durch Einführung der Fällungsreinigung. Kläranlagen über etwa 20 000 Einwohnergleichwerte sollen danach wie am Bodensee Phosphorgehalte unter 1 g/m<sup>3</sup> im gereinigten Abwasser erzielen.

In der kanadischen Provinz Ontario, die an alle Grossen Seen grenzt, sind 87 % der Abwasserreinigungskapazität – 212 Anlagen – mit Fällungsreinigung ausgerüstet. Mehr als ein Drittel der Bevölkerung Kanadas lebt in Ontario.

Die USA liegen mit der Erfüllung der Übereinkunft noch hinter Kanada zurück. Immerhin sind in den Vereinigten Staaten insgesamt 6000 Abwasserreinigungsanlagen

für die Fällungsreinigung ausgerüstet. Gewässerstudien in den Bundesstaaten Indiana und New York könnten Verbesserungen aufgrund von Phosphatverböten in Waschmitteln nicht feststellen. Das Ergebnis unterstreicht die Notwendigkeit der Fällungsreinigung.

Die für den notwendigen Ausbau der Abwasserreinigung in der Bundesrepublik erforderliche Investitionssumme wird auf 45 Milliarden DM geschätzt.

Der Fällschlamm enthält dreimal mehr Phosphat als der herkömmliche Schlamm, so dass sein Düngewert entsprechend höher liegt. Bei der landwirtschaftlichen Verwendung der Klärschlämme findet damit ein Phosphat-Recycling statt. Da reine Fällschlämme niedrigere Schwermetallgehalte besitzen als herkömmliche Klärschlämme, erniedrigt sich das Verhältnis von Schwermetallgehalt zu Phosphatgehalt in den gewöhnlich anfallenden Mischschlammern. Die landwirtschaftliche Verwendung der Klärschlämme wird durch die Fällungsreinigung attraktiver, und sie entlastet Deponien. Aus dem erhöhten Düngewert lassen sich Gutscheine errechnen, die mehr als ein Drittel der entsprechenden Fällmittelkosten decken. Während in der Bundesrepublik etwa 40 % der Klärschlämme landwirtschaftlicher Verwendung zugeführt werden, liegt der Anteil in der Schweiz über 80 %. Weitere Forschung und Aufklärung sowie Kontrollen und Organisation der Anwendung fördern die landwirtschaftliche Verwendung der Klärschlämme und damit auch die Phosphatrückführung.

### Waschmittel, Phosphate und Gewässerschutz

Alle neuzeitlichen Haushaltswaschmittel enthalten als wesentlichen Bestandteil mehr oder weniger grosse Mengen Alkaliphosphate. Diese Phosphate – meist handelt es sich um das Triphosphat – sind neben den waschaktiven Substanzen für die Funktion eines Waschmittels wesentlich.

Phosphate und Phosphorverbindungen sind aber auch in der Umwelt allgegenwärtig. Das menschliche Leben hängt genauso davon ab wie das Wachstum der Pflanzen. An der ökologischen Unbedenklichkeit kann deshalb kein Zweifel bestehen.

Obwohl die Summe aller Eigenschaften der Waschmittelphosphate als optimal anzusehen ist, hat es nicht an Versuchen gefehlt, Verbindungen mit noch besseren Eigenschaften zu synthetisieren. Es ist zwar gelungen, Stoffe zu synthetisieren, die in ihren waschtechnischen Eigenschaften die Qualität der Phosphate erreichen, sie in einigen Fällen sogar übertreffen; bis heute jedoch ist kein Ersatzstoff bekannt geworden, der auch in ökologischer Hinsicht bei befriedigenden Wascheigenschaften den Phosphaten entsprechen könnte. Mangelhafte biologische Abbaubarkeit, Toxizität oder unerwünschte Komplexbildung von Schwermetallen wurden jeweils als so schwerwiegende Mängel festgestellt, dass eine Einfüh-

zung auf ähnlich breiter Basis wie bei den Phosphaten nicht empfohlen werden kann. Verschmutztes und nichtgereinigtes Wasser kann ein Gewässer so belasten, dass dessen biologische Selbstreinigungskraft überschritten wird. Besonders anfällig sind Seen, Talsperren und langsam fließende Gewässer, deren biologisches Gleichgewicht labiler ist. Als Folge davon kann übermässiges Algenwachstum auftreten. Welche Rolle spielen die Phosphate dabei? Algen benötigen wie alle Pflanzen anorganische Nährstoffe. Dazu zählen Phosphor, Stickstoff, Kali, Kohlendioxid und bestimmte Spurenelemente. Diese Komponenten sind in den üblichen Haushaltsabwässern oder landwirtschaftlichen Abgängen ausreichend vorhanden. Aufgrund der chemischen Eigenschaften bietet es sich daher an, Phosphor als Nährstoffkomponente zu entfernen.

Hoechst hat sich schon sehr früh der Frage, wie der Eutrophierung beizukommen ist, gewidmet und durch eigene Arbeiten, aber auch in Zusammenarbeit mit anderen Firmen und anerkannten Gewässerfachleuten die Lösung dieses Problems angestrebt und eine geeignete Methode erarbeitet. Es ist erforderlich, nahezu alles Phosphat mit einer Effizienz von über 90% auszufällen; erst dann wird der Schwellenwert für das Algenwachstum unterschritten. In der Zwischenzeit sind in der Bundesrepublik etwa 90 Kläranlagen mit chemischer Fällung ausgestattet gegenüber nur 5 bei Vorbereitung des Waschmittelgesetzes.

Die vom Gesetzgeber vorgesehene Rechtsverordnung zur umfassenden Begrenzung von Phosphaten in Waschmitteln ist keine Alternative zur Fällungsreinigung. In eutrophierungsgefährdeten Oberflächengewässern schwanken die aus Waschmitteln stammenden Phosphat-Zufuhren zwischen 20 und 40%. Daraus wird klar, dass selbst bei völligem Verzicht auf Waschmittelphosphate sich eine Eutrophierung in gefährdeten Gebieten nicht vermeiden lässt, da die noch abgeführten Phosphate aus anderen Quellen stets den für das Algenwachstum bestimmenden Schwellenwert überschreiten würden.

Hoechst ist gegen eine Verschärfung des Waschmittelgesetzes zu Lasten der Phosphate. Die im Gesetz vorgeschriebene Dosierungsempfehlung sei ausreichend, um Missbrauch zu unterbinden. Die gelegentlich auch genannte Begründung, man müsse die Ressourcen bei den Rohstoffen schonen, trifft für Phosphate nicht zu. Gemessen am Gesamtverbrauch der Phosphate für Düngemittel machen die Waschmittelphosphate nur wenig mehr als 10% aus. Das in der Natur an vielen Stellen der Welt vorkommende Rohphosphat zählt nicht zu den begrenzt verfügbaren Rohstoffen. Die bislang als sicher angesehenen Vorkommen dürften mehr als 1000 Jahre reichen. Ausserdem ist ein Recycling des phosphathaltigen Fällschlammes für die Landwirtschaft möglich. Die gelegentlich als Ersatzstoff

für die Waschmittelphosphate genannten Zeolithe hingegen basieren auf Bauxit, der bekanntlich zu den nur begrenzt verfügbaren Rohstoffen zählt.

Man ist der Auffassung, dass es volkswirtschaftlich nicht vertretbar ist, eine generelle Lösung anzustreben, wo doch nur maximal 10% der Bevölkerung in Gebieten wohnen, die eutrophierungsgefährdet sind. Die volkswirtschaftliche Kosten/Nutzen-Rechnung spricht eindeutig gegen ein solches Vorgehen. Gleichmacherei wird heute oft als Gerechtigkeit empfunden. Wir verneinen dies im Falle einer allgemeinen Phosphatbegrenzung ebenso wie wir dies bei den sogenannten Immissionsstandards losgelöst vom jeweiligen Standort auch kritisieren.

## Berichte, Informationen

### Ansiedlungsvertrag für Wilhelmshaven unterzeichnet

ICI hat die grundsätzlichen Verhandlungen über einen Chemiekomplex in Wilhelmshaven abgeschlossen und zusammen mit der Niedersächsischen Landesregierung und der Stadt Wilhelmshaven den Ansiedlungsvertrag unterzeichnet. Das Abkommen bezieht sich auf den Ankauf eines 320 ha grossen Geländes mit der Absicht, dort Anlagen für die Produktion von Chloralkali, VCM und PVC zu errichten, sowie auf die Solegewinnung. Für diese Anlagen hat ICI rd. DM 800 Mio. bewilligt. Sie werden nach Inbetriebnahme rd. 500 Mitarbeiter beschäftigen und hauptsächlich die Bundesrepublik, die Länder der EG sowie Skandinaviens beliefern.

Die Pläne für den Chemiekomplex in Wilhelmshaven sind Teil einer Parallel-Strategie der ICI mit dem Ziel, im Bereich der Chlor-, VCM- und PVC-Produktion die Marktstellung auf dem Festland auszuweiten und die Marktführerposition in England zu festigen. Parallel zu den Plänen für Wilhelmshaven baut ICI in Wilton (Grossbritannien) Produktionsanlagen im gleichen Produktbereich. Dies ist das grösste zusammenhängende Investitionsvorhaben, das ICI jemals bewilligt hat.

Die VCM-Anlage ist mit einer Kapazität von 300 kt p.a., die PVC-Anlage für 115 kt p.a. geplant. Das Werk wird nach dem neuesten Stand der Technik errichtet. Sowohl in der Solegewinnung, in der Diaphragma-Zellen-Technologie zur Chlorherstellung als auch bei der Herstellung von VC-Monomer und Polyvinylchlorid ist ICI mit führend. Die Verwendung von Sauerstoff statt Luft in der Oxychlorierung trägt bedeutend zur Verbesserung der Produktivität und zur Berücksichtigung des Umweltschutzes bei.

Die Bauarbeiten in Wilhelmshaven werden voraussichtlich im Spätsommer dieses Jahres beginnen. Es wird mit einer Bauzeit von ca. zwei Jahren gerechnet.

Gleichzeitig gibt ICI den Erwerb der Alusuisse Atlantik GmbH in Wilhelmshaven

von Lonza, einer Tochtergesellschaft der Schweizer Aluminium-Gruppe Alusuisse, bekannt. Alle bestehenden Verträge mit den Kunden werden von ICI übernommen und weitergeführt. Ein Teil der Chlorproduktion wird von ICI für den Anfangsbedarf ihrer VCM-Anlage verwandt. Die geplante eigene Diaphragma-Zellen-Anlage der ICI wird zu einem späteren Zeitpunkt errichtet.

### Der umweltfreundliche Alleschlucker Neue Rückstandsverbrennungsanlage der Hoechst AG in Betrieb

Hoechst hat eine neue Rückstandsverbrennungsanlage in Betrieb genommen. Die Investitionskosten betragen 25 Millionen DM. Davon entfallen allein 5 Millionen DM auf die doppelte Rauchgasreinigung und den Lärmschutz.

Die Anlage dient der Vernichtung von Industrieabfällen, die sonst zum Teil auf Sonder-Abfall-Deponien abgelagert werden müssten. Dadurch wird wertvoller Depo-nieraum eingespart. Ausserdem entsteht durch die Verbrennung unbrauchbarer Abfälle Energie, die dem Werk als Dampf zugeführt werden kann. 20000 Tonnen Heizöl werden auf diese Weise pro Jahr eingespart. Es entstehen noch jährliche Betriebskosten von 8 Millionen DM.

Die Anlage wurde auf einem voll erschlossenen Gelände errichtet, das ursprünglich für Produktionen vorgesehen war. Ein bereits vorhandener 100 Meter hoher Kamin erlaubt es, die Rauchgase problemlos abzuführen. Ohne diese günstigen Standortbedingungen wären die Investitions- und Betriebskosten noch höher ausgefallen.

In der Anlage können jährlich etwa 50000 Tonnen Rückstände umweltfreundlich beseitigt werden. Dabei spielt besonders eine mehrstufige Abgasreinigungsanlage, die in Hoechst entwickelt worden ist, eine entscheidende Rolle. Um Wasser zu sparen, wird kein Frischwasser, sondern Wasser aus Kühltürmen verwendet. Die hohen Verweilzeiten in den Verbrennungsräumen ergeben ausgebrannte Schlacken und Staub, die deponiert werden können.

Das in der Waschstufe der Abgasreinigungsanlage anfallende Abwasser wird in die zentrale Abwasserreinigungsanlage des Werkes geleitet.

Neben den Lärmschutzmassnahmen der Schalldämmung sind die Hauptantriebsaggregate in einem schallisolierten Maschinenraum zusammengefasst.

Die neue Anlage ersetzt eine im Werk seit 10 Jahren betriebene Rückstandsverbrennungsanlage. Während diese alte Verbrennungsanlage nur flüssige Rückstände verarbeiten konnte, werden in der neuen Anlage zusätzlich feste, teigige und aufschmelzbare Rückstände verbrannt. Auch hochbelastete Abwässer die die Bakterien der biologischen Reinigungsanlage nicht «verdauen» können, werden mitverbrannt. Die Vernichtung energieärmer fester Abfälle ist ebenfalls möglich.

# Forschung, Wissenschaft

## The Absorption Colour of Organic Azo Compounds\*

Jürgen Fabian\*\*

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, DDR

### Abstract

Quantum chemical methods permit one to reveal scope and limitations of composite-molecule models formerly proposed to rationalize the absorption behaviour of azo compounds in the visible region. In order to give a justification of these approaches PPP-type many-electron wave functions have been subjected to "configuration analyses". The genesis of the colour-determining low-energy excited states has been followed within the framework of the Longuet-Higgins/Murrell method. The position of colour bands of various organic azo compounds are considered to support theoretical conclusions.

### Introduction

The theory of "colour and constitution" of organic compounds can now be traced back for more than 100 years. It embraces various phenomenological conceptions which may roughly be classified into two distinct approaches. One of them emphasizes the whole delocalized conjugated system as being the chromophoric system. The second approach tries to give a rationalization in terms of chromophoric subsystems. Each of these approaches may be advantageous. The choice among them depends on the type of comparison that is wanted. The replacement of one or several atomic groups (e.g. =CH-) by other ones (e.g. =N-) without alteration of the extension of the conjugated system can be considered as perturbation of the whole, whereas attachment of substituents or elongation of the conjugated system may be better understood in terms of molecular fragments.

Quantum chemical methods revealed the nature of fundamental chromophoric systems owing their colour to low-energy  $\pi\pi^*$ -excited states. This has been formerly done by simple one-electron approximations, e.g. in the framework of the MO-FE theory (Kuhn [1], Platt [2]) or of the MO-LCAO theory (Dewar [3]). Furthermore, it has been shown to treat the phenomenological approaches theoretically both in viewing the chromophoric  $\pi$ -system as a whole or by dividing it into proper subchromophores. In doing this Dewar's perturbational treatment (PMO-theory) has turned out to be an extremely powerful tool. This subject has been discussed in former reviews [4].

The refinement of the  $\pi$  electron theory during the last two decades (including the electronic interaction)

has brought about tractable computational methods which permit the calculations of absorption data of any electronic system. For this purpose the Pariser-Parr-Pople (PPP) method [5] has been widely used. Although the necessity of achieving reliable numerical data should not be questioned, one striking disadvantage of these calculations is rather obvious: More sophisticated methods inevitably overestimate each individual system under study making it thus difficult to gain easily more general conclusions. Since the theory of colour and constitution, in contrast, aims at a broad understanding of the absorption colour in terms of the chemical language rather than at a serious physical interpretation of individual phenomena, the more sophisticated and highest-level quantum chemical calculations on chromophores hardly stimulate chemical intuition. From this point of view it seems necessary to find theoretical methods which permit better understanding of the theoretical results obtained by the last-mentioned methods. Therefore, we should look for mathematical counterparts of concepts currently used in chemistry.

In this respect, it is worth mentioning that Baba, Suzuki and Takemura have shown more recently how to interpret electronic states of any  $\pi$ -system derived by refined quantum chemical methods either in terms of states of related iso-conjugated systems or in terms of states defined by molecular fragments [6]. The so-called "configuration analysis" provides criteria of the suitability of the distinct simplifying approaches and modes of interpretative power and can indicate, thus, the most appropriate reference system. In particular, this procedure reveals the various kinds of heuristic meaningful "building block models", whose application seems, at first sight, to be rather questionable in the case of a delocalized  $\pi$ -electron system.

If we have achieved a justification for any composite-molecule approach, we need a proper theoretical method to develop the many-electron wave functions in terms of the localized picture. A suited refined composite-molecule method was already created by Longuet-Higgins and Murrell [7] during the fifties (LHM method). A generalized version has been presented more recently [8]. However, it is well known that this method cannot compete with the above mentioned PPP method with respect to the numerical accuracy

\* Received July 23, 1978

\*\* Dr. sc. nat. J. Fabian, Sektion Chemie der Technischen Universität, Mommsenstrasse 13, DDR-8027 Dresden.

and may even completely fail, if the number of the presumed electronic configuration is too low (cf. for example ref. [9]). But if the configurations are appropriately chosen, taking into account the results of the configuration analysis, this approach is rather instructive. Since the theoretical expressions can be expanded into terms of the simple molecular orbital model some fundamental knowledge about the molecular orbitals of the fragments permits one to draw qualitative conclusions. This can easily be done by the aforementioned PMO theory of Dewar.

In this paper spectral absorption of various organic azo compounds, especially those of deeply coloured azo disperse dyes, are regarded from the viewpoint of building block models.

### Theoretical Description of the Electronic States

Refined  $\pi$  approximations such as the PPP method provide many-electron wave functions which describe the ground and the lowest-energy excited states by the  $\pi$  system as a whole. The wave functions involve all the electrons which belong to the conjugated system. These functions are termed here by  $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2$  etc. They are defined with the aid of delocalized molecular orbitals.

An alternative approach consists in defining many-electron functions by means of the fully localized orbitals of the molecular fragments. These wave functions involve the *no-bond* (NB) configuration  $\Gamma_0$  and locally excited (LE) configurations  $A_{i \rightarrow j}$ , where  $i$  indicates occupied molecular orbitals and  $j$  unoccupied molecular orbitals of the molecular subsystem. The junction between the fragments is taken into account by a third type of configurations, the so-called charge transfer (CT) configurations  $T_{k \rightarrow l}$ . The molecular orbitals  $i$  and  $k$  now belong to different subunits. The latter approach corresponds to the chemical thinking in terms of local building blocks. In order to attain a simple and clear-cut interpretation the number of configurations (building block) should of necessity be restricted.

The configuration analysis permits one to judge to what extent any wave function  $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2$  etc. can be described by wave functions of the types  $\Gamma_0, A_{i \rightarrow j}$  and  $T_{k \rightarrow l}$ . Due to the fact that electronic states are less well described by means of localized than by delocalized molecular orbitals the correspondence between both sets of many-electron wave function is restricted. More exactly spoken, the expansion of the wave function  $\Psi$  in terms of a limited number of locally defined wave functions according to Equ. 1 is incomplete.

$$\Psi \approx c_0 \Gamma_0 + \sum_{i \rightarrow j} c_{i \rightarrow j} A_{i \rightarrow j} + \sum_{k \rightarrow l} c_{k \rightarrow l} T_{k \rightarrow l} \quad (1)$$

That means that the sum of the squared coefficients is less than unity. Thus the sum (denoted by  $r_M$ ) indicates the adequacy of the model presumed. As long as the wave functions are described by a mixture of

only a few configurations we get a clear picture about the nature of the electronic states. Provided that the wave function of the ground state ( $G$ ) is nearly solely defined by the NB configuration  $\Gamma_0$  the nature of the excited states indicates, at the same time, the nature of the corresponding transitions. In this case a transition can be either predominantly localized at one of the fragments or can be predominantly determined by CT configurations.

In order to understand the results of the configuration analyses we consider the genesis of these results within the framework of the LHM method. This method, which consists in calculating the coefficients of Equ. 1 by a separate energy minimization within a variation procedure, starts from the energy levels of the various configurations and the interaction terms between them. The energy of the lowest CT configuration is mainly determined by the first ionization potential and the electron affinity of the corresponding fragments. Due to a Coulombic interaction the energy of these states is lowered if both parts approach each other. The change in energy may be weakened or strengthened with increasing overlap between the subunits. The interaction between the CT and the NB configuration increases with the overlap of the highest occupied MO (HOMO) of the donor (D) and the lowest unoccupied MO (LUMO) of the acceptor (A) fragment, thus giving rise to an increase of the CT-type excited state with respect to the electronic ground state. On the other hand, the interaction term between CT and LE configuration is large, if either the occupied donor orbitals or the unoccupied acceptor orbitals of both molecular parts considerably overlap. A strong overlap may occur if the expansion coefficients of the relevant orbitals are large in the joined positions. In the case the LE configuration is less energetic than a CT configuration, the first one is stabilized by the CT excited state. Similarly, the energy of a low-lying CT configuration may be lowered by a LE configuration of higher energy. Many dyes owe their deep colour to transitions to excited states having either predominantly CT character (intramolecular CT-transitions) or predominantly LE character (local transitions, local chromophores). CT transitions have only non-zero transition probability if some overlap is guaranteed. The overlap should, however, not be very large. Due to mixing between the CT and the NB configurations the ground state attains CT character, which is accompanied by a lowering of its energy ("ground state depression"). If this energy splitting becomes very strong, the compound cannot display a deep colour, in spite of low-energy zero-order CT-configurations.

A remarkable change in colour may also be observed when two equal chromophores are brought together. Even in the absence of any overlap between both subunits energetic splitting occurs between the lowest-energy LE levels. This result from an interaction term between the zero-order LE-configurations (LE states)

which is of Coulombic nature (interaction between "transition densities"). As formerly shown by the molecular exciton theory [10], a more intense absorption at longer wavelengths should be observed with respect to the monomer, if the transition moments of the colour-determining transitions are approximately aligned in a head-to-tail arrangement. To get deeper understanding of the physical background of the refined composite-molecule methods briefly outlined above two excellent textbooks [11] might be consulted.

### Application of 'Molecules in Molecule' Models to Organic Azo Compounds

#### Azobenzene and Related Compounds

The chromophoric system of azobenzene attracted much interest and PPP-type calculations provided a satisfactory interpretation of its spectral absorption curve in the ultraviolet and visible region [12, 13].

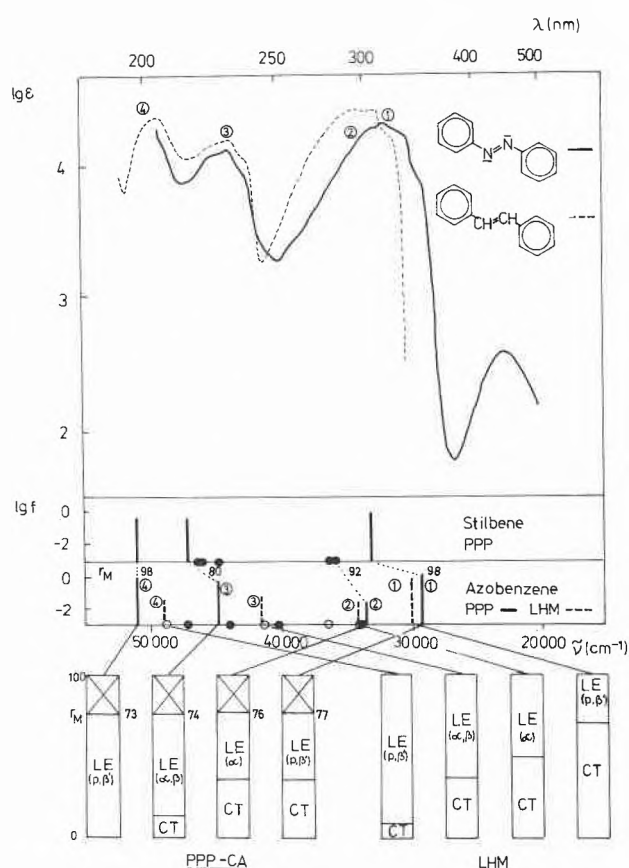


Fig. 1: Interpretation of the absorption spectrum of azobenzene according to PPP-CA calculations with respect to stilbene and, alternatively, with respect to the benzene-azobenzene composite-molecule, and results of the LHM calculation. The predicted electronic transitions are represented in bar-graph format (full bars: PPP, dotted bars: LHM), their oscillator strengths  $f$  being given in the left-hand scale. The numbers indicate  $r_M$  values in %. The configuration mixing of significant excited states according to both the PPP-CA and LHM calculations is illustrated at the bottom.

Results are exemplified in Fig. 1 where theoretically derived  $\pi \rightarrow \pi^*$ -transition energies are depicted by bars superimposed on the experimental spectrum. The heights of the bars correspond to the theoretical oscillator strengths which, provided a comparable band width, are proportional to the molar extinction coefficients. The configuration analysis of azobenzene with respect to stilbene (cf. Fig. 1) shows the close correspondence of the most important electronic states of both systems. An alternative interpretation refers to molecular fragments within a benzene-azo-benzene unit representation (denoted by model *A* in Fig. 2). According to the low  $r_M$  values of the configuration analysis (cf. Fig. 1) the latter reference system is less suited. In spite of this deficiency this approach leads to two important conclusions. First, one of the high-energy excited states is predominantly localized on the benzene fragments (similar results are obtained for stilbene) and, secondly, the lowest-energy state exhibits considerable benzene-to-azo CT-character. The same conclusion has been drawn from LHM calculations [13], whose results are indicated in Fig. 1 by dotted bars. In terms of the composite-molecule approach the intense colour-determining long-wavelength transitions arise, therefore, from two low-energy CT-configurations which effectively mix with the excitonic combinations of the locally-excited states of the benzene fragments.

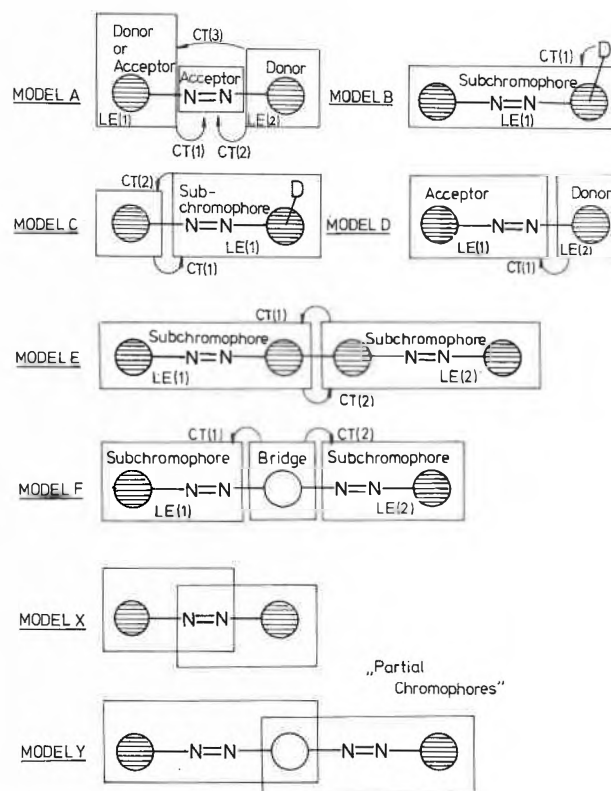
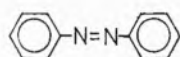
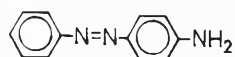


Fig. 2: Different fragmentation modes and denotation of important locally excited (LE) and charge transfer (CT) configurations defined by the resulting molecular fragments.

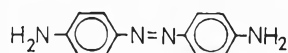
The lowest excited state migrates to lower energies the less energetic the CT-excitations are. Bathochromic shift consequently occur either by enlarging the acceptor power of the azo group (e.g. protonation of this group) or by replacing the benzene fragments by hydrocarbons with lower ionization potentials. Thus, in accordance with the descent of the ionization potentials, the absorption wavelengths of the colour band (first intense longest-wavelength absorption) increase in passing from azobenzene (316 nm) via 1,1'-azobenzene (371 nm [14]) to 9,9'-azoanthracene (476 nm [15]). Similarly red-shift has been observed in passing from azobenzene (I) to donor-substituted azobenzene, such as II.



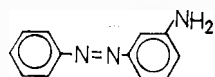
I: 318(4.34)  
in ethanol [20]



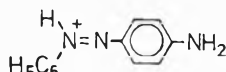
II: 384(4.37)  
in ethanol [20]



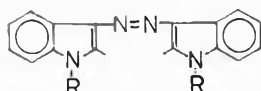
III: 399(4.50)  
in ethanol [20]



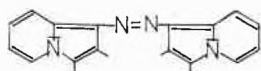
IV: ~420, 316(4.16)  
in ethanol [20]



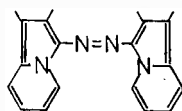
V: 500(4.09)  
in ethanol/HCl [24]



VI: R=H 411(4.43) in ethanol [27]  
R=Me 424(4.44) in methylene chloride [28]



VII: 510(4.69)  
in methylene chloride [29]



VIII: 568(4.79)  
in methylene chloride [29]

#### Donor Substituted Azobenzenes and Related Compounds

Introduction of donor substituents gives rise to low-energy CT configurations which determine the long-wavelength absorptions of many important textile dyes. The red-shift depends upon the extent of lowering of the ionization potential of the benzene unit rather than upon the amount of charge transferred from the substituent to the benzene ring in the ground state. The observed sequence of increasing red-shift occurring by *para*-monosubstitution  $H < F < Cl < Br < J < SMe$

$< OMe < NMe_2$  [16] does, consequently, not follow the Hammett-type substituent constants. It correlates, however, closely with the first ionization potentials of the substituted benzenes [13]. Only slight bathochromic effect is observed in passing from *p*-monosubstituted to *p,p'*-disubstituted azobenzenes [17] (cf. II and III). In contrast to the traditional spectral resonance arguments the *meta*-monosubstituted aminoazobenzene (IV) absorbs at longer wavelengths than the *para*-isomers [18]. As according to model A or model B of Fig. 2 equal molecular fragments are involved, the different spectral properties are exclusively determined by the distinct positions of linkage. An effective mixing between the CT and LE configuration necessitates high coefficients in LUMOs of the fragments and, conversely, a small expansion coefficient in HOMO of the donor to avoid a substantial ground state depression. The *meta*-isomer satisfies this requirement better than the *para*-isomer (cf. Fig. 3).

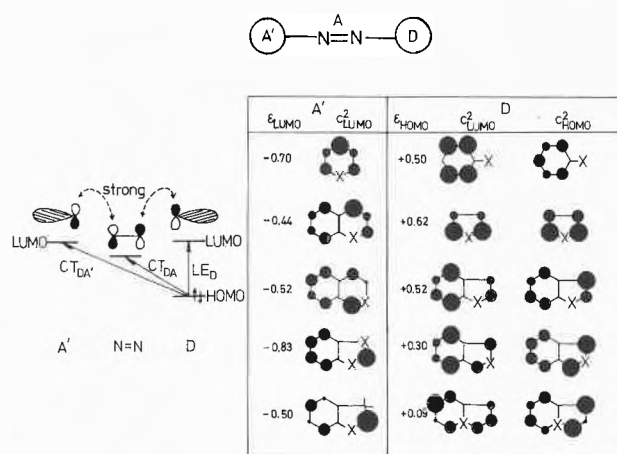


Fig. 3: MO energy levels of azo compounds bearing both donor (D) and acceptor (A') fragments and schematic representation of the expansion coefficients of several subunits D and A'. The open (shaded) circle signifies that the positive (negative) lobe of the  $2p_x$  orbital is above the molecular plane. Their areas indicate the magnitude of the squares of the expansion coefficients of the HUCKEL-frontier orbitals ( $h_x = 1$ ,  $k_{ox} = 1$ ).

A more detailed analysis of the relationships according to model B has shown [19], that the weak longest-wavelength absorption of IV corresponds to the second low-energy transition of I (cf. Fig. 1), whereas the strong longest-wavelength absorption of III corresponds to the intense lowest-energy transition of I. Similar considerations permit one to rationalize the effect of multiple donor substitution recently examined for methoxy-substituted azobenzenes [21]. According to these considerations appropriate multiple substitution may shift the colour band bathochromically up to the near infrared, but for similar reasons to those mentioned above the absorption intensity is low in many cases [19]. Strong long-wavelength absorptions occur, however, for substituted azobenzenes which exhibit some ground state stabilization. Substantial

CT contributions to the electronic ground state in the presence of strongly electron-releasing donor groups, lead to some limitation of considerations according to model *A* and *B*. Comparison of the  $r_M$ -values of ground and lowest-excited states between azobenzenes and *para*-aminoazobenzenes, listed in Table 1, clearly reveals that in the latter case model *A* is less appropriate. The aminophenylazobenzene composite-molecule (model *C*) proved to be the more suited reference state. This result is completely equivalent with an intuitive picture suggested by the mesomeric approach (e.g. [22]) or by Dähne's polymethine conception [23]. Accordingly, the electronic structure of *para*-aminoazobenzene may be considered as approaching a polymethine bond system, characterized by a high extent of bond equalization and charge alternation. This case is realized more closely in the case of monoprotonated *para*-aminoazobenzene (*V*). As in polymethine dyes an intensive long-wavelength absorption has been observed for *V*.

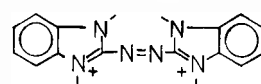
The assumption of a fundamental aminophenylazo chromophore according to model *C* is also rather advantageous for rationalizing substituent effects at the phenyl group. It is well known that the attachment of substituents at the unsubstituted phenyl group of *para*-aminoazobenzenes acts predominantly as an inductive perturbation of the aminophenylazo chromophore [25, 26] mainly reflecting the electron density change at the substituted azo nitrogen. Bathochromic shifts occur with acceptor substitutions because the electron density increases at this nitrogen atom upon excitation to the lowest excited state. This model obviously loses its relevance if a second amino group is introduced in the *p'*-position giving rise to a symmetrical azo dye.

The considerations show that long-wavelength absorption can be obtained in two different ways by donor substitution: First, attachment of donor substituents to those positions which, due to an effective HOMO-LUMO interaction, give rise to a ground state stabilization and create a polymethinic subchromophore. These compounds display strong absorptions, but the wavelengths of these absorptions generally do not exceed those of the polymethine subchromophores. Secondly, attachment of the donor substituents to those positions which only give rise to a weak ground state stabilization, but cause an effective mixing of the LUMOs. In this case the composite-molecule structure of the azo compound is overwhelmingly retained. In contrast to the first case, however, the longest-wavelength absorptions should be weak.

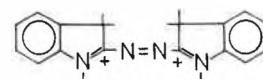
This relationship can be pursued with heterocyclic azo compounds which contain five membered heterocyclic residues instead of the donor substituted benzenoid residue. The commonly used synthetic routes lead to compounds which possess some ground state stabilization, such as VI–VIII. They display intense long-wavelength absorptions giving rise to yellow, red or blue shades. Replacing the  $\alpha$ -CMe group of the indole

nuclei of VI by the more electronegative aza nitrogen leads to indazole compounds which, as expected, absorbs at shorter wavelength ( $\lambda$  395 nm,  $\lg \epsilon$  4.24 in acetonitrile) [28]. This effect of heteroatomic substitution is, however, overcompensated, if the indazole nuclei undergo additionally deprotonation, giving rise to a dianionic azo compound ( $\lambda$  552 nm,  $\lg \epsilon$  4.46 in dimethylformamide/ K-tert. butoxide). The indolizine derivatives VII and VIII owe their deep colour to the low ionization potential of the heterocycle. From the composite-molecule viewpoint absorption at even longer wavelengths might occur with appropriately substituted benzene fragments in the indolizine ring system (cf. expansion coefficients depicted in Fig. 3).

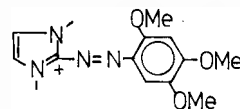
It seems more difficult, at first glance, to rationalize the deep colour of the dicationic azo compounds IX and X. The charges at the heterocyclic groups may suggest an acceptor type behaviour. However, PPP-CA and LHM calculations reveal consistently, that even in these cases heterocycle-to-azo CT-transitions are strongly involved into the lowest-energy electronic transitions. This feature results from the fact that the charges at the heterocyclic moieties significantly lower the LUMO energy of the azo group within the zeroth-order composite-molecule structure giving rise to sufficiently low CT-transition energies.



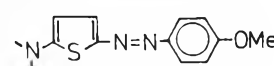
IX: 552(4.50)  
in acetonitrile [29]



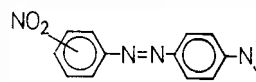
X: 625(4.58)  
in sulphuric acid [29]



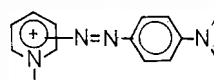
XI: 365(4.05) 489(4.37)  
in water, pH 5 [31]



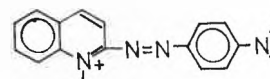
XII: 483(4.70)  
in ethanol [42]



XIII: 2-NO<sub>2</sub> 425(4.56)  
4-NO<sub>2</sub> 453(4.64)  
2,4-di NO<sub>2</sub> 491(4.58)  
2,6-di NO<sub>2</sub> 450(4.43)  
2,4,6-triNO<sub>2</sub> 520(4.68)  
in methanol [34]



XIV a ortho 557(4.77) in acetonitrile [35]  
b meta 458(4.47) in ethanol [36]  
c para 555(4.48)



XV: 591(5.00)

If the azo group bears two different donor groups two intense long-wavelength absorptions may appear. This has been observed for substituted azobenzenes [30] and heterocyclic azo compounds such as XI [31]. As two more or less energetically separated long-wavelength transitions are already expected for many symmetric compounds, the appearance of a second absorption band does not necessarily reflect two independent local excitations (so-called "partials" [32] or excitations in "quasiautonomic systems" [33] according to model *X*). According to our calculations

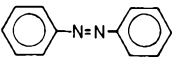
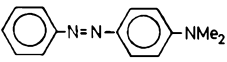
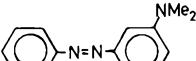
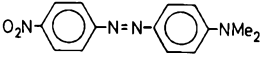
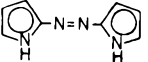
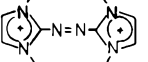
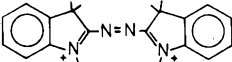
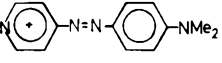
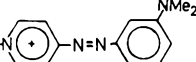
both of the long-wavelength absorptions of XI are solely determined by the benzenoid fragment.

#### Donor-Acceptor Substituted Azobenzenes and Related Compounds

An important type of azo compounds contains a donor as well as an acceptor residue. Examples are appropriately substituted azobenzenes such as XIII or heterocyclic azo compounds such as XIV.

According to PPP-CA calculations (model *A*) the CT-transition from the donor part to the azo group

Table 1: Results of configuration analyses for the ground state  $\Psi_0$  and the lowest excited state  $\Psi_1$  with respect to models explained in Fig. 1 (data given in %)\*

Compound	Model	$N$	Electronic State $\pi\pi^*$	$r_M$	Total Weight of Dominant Lowest Energy Configurations				
					NB	LE**	CT(1)	CT(2)	CT(3)
	<i>A</i>	$5 \times 5$	$\Psi_0$	92	72	—	7	7	—
			$\Psi_1$	77	—	44	18	18	—
	<i>A</i>	$5 \times 5$	$\Psi_0$	87	69	—	5	9	1
			$\Psi_1$	65	3	13	8	28	7
	<i>B</i>	$5 \times 4$	$\Psi_0$	90	74	—	12	—	—
			$\Psi_1$	77	5	21	44	—	—
	<i>A</i>	$5 \times 5$	$\Psi_0$	95	85	—	9	—	—
			$\Psi_1$	88	—	63	9	12	—
	<i>B</i>	$5 \times 4$	$\Psi_0$	87	72	—	6	7	—
			$\Psi_1$	76	1	19	7	44	—
	<i>A</i>	$6 \times 6$	$\Psi_0$	86	68	—	4	10	1
			$\Psi_1$	63	5	10	6	22	13
	<i>D</i>	$5 \times 5$	$\Psi_0$	88	79	15	43	—	—
			$\Psi_1$	67	7	48	25	—	—
	<i>A</i>	$5 \times 5$	$\Psi_0$	88	69	—	9	9	1
			$\Psi_1$	64	—	12	21	21	3
	<i>A</i>	$4 \times 5$	$\Psi_0$	86	70	—	7	7	1
			$\Psi_1$	66	—	20	19	19	4
	<i>A</i>	$4 \times 5$	$\Psi_0$	73	58	—	6	6	1
			$\Psi_1$	61	—	25	13	13	5
	<i>A</i>	$7 \times 6$	$\Psi_0$	89	52	—	—	17	4
			$\Psi_1$	59	22	4	—	6	19
	<i>A</i>	$7 \times 6$	$\Psi_0$	93	62	—	—	12	2
			$\Psi_1$	71	1	5	—	29	30
XXIV	<i>E</i>	$4 \times 4$	$\Psi_0$	93	92	—	1	1	—
			$\Psi_1$	84	—	73	6	6	—
XXV	<i>F</i>	$6 \times 6$	$\Psi_0$	87	62	—	6	6	—
			$\Psi_1$	72	—	29	12	12	—
XXX	<i>C</i>	$5 \times 5$	$\Psi_0$	94	79	—	12	—	—
			$\Psi_1$	81	—	74	—	9	—

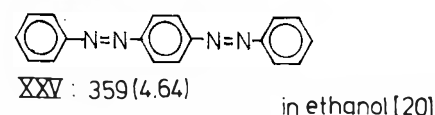
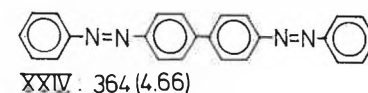
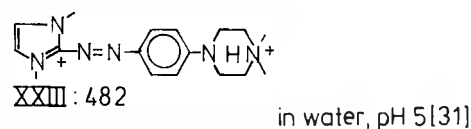
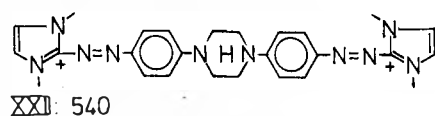
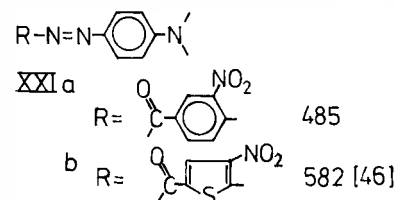
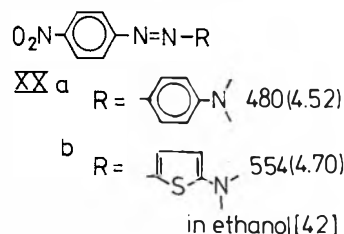
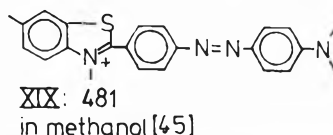
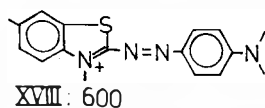
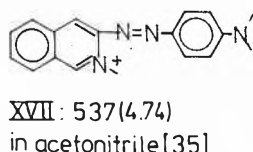
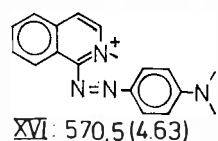
\* The parametrization of the PPP-calculations is the same as formerly used [61]. Sixteen configurations have been employed in the PPP configuration interaction. The number of the configurations of the composite-molecule reference structure  $N = n \times n'$  is given within the table, where  $n$  denotes the number of the uppermost occupied orbitals and  $n'$  the number of lowest empty orbitals. The sum of the squared expansion coefficients define the  $r_M$  values of each electronic state listed in the table.

\*\* The locally-excited states of the molecular fragments undergo, in general, an excitonic-type splitting if brought together to real bond distances. For that reason the sum of local contributions is given.

as well as from the donor part to the acceptor substituent contribute to the appearance of the colour band (cf. Table 1). Extremely long wavelength absorptions should occur if the electron affinity of A' is high, the ionization potential of D is low and the overlap between the LUMO of all three A', A and D is large (cf. Fig. 3). The consideration may be simplified if A' and A are considered as a unit according to model D. In good agreement with experimental observations concerning the acceptor strength of A' and A'-A, resp. the bathochromic shift is large if acceptor substituents are situated in the *para*- and *ortho*-positions (cf. XIII). This fact has recently been corroborated with absorption wavelengths of the various dinitrilo substituted aminozobenzenes [37]. Appropriate substitution of azobenzene shifts the maximum of the colour band up to 655 nm [38] thus making available every shade between yellow and green.

The spectra of XIII and XIV, and of various other disperse azo dyes of this type [34, 39, 40] suggest the presence of low-energy CT configurations which do not only mix with locally excited states but also with the no-bond ground state. This, in turn, should be accompanied with some bond equalization via the azo group. For that reason XIV and related compounds might be considered as diazahemicyanine dyes rather than as typical azo dyes [41]. In sharp contrast to typical azo compounds several diazahemicyanines show a negative solvatochromism [35] and a negative halochromism [42, 43]. Both properties reflect the significant change in the electronic structure generated by the simultaneous presence of donor and acceptor group in different fragments [44]. The building unit model A attains, however, increasing validity in passing from the 4-dimethylamino-XIV to the 3-dimethylamino isomer (cf. Table 1). According to PPP calculations these compounds should absorb at significantly longer wavelengths, but with lower intensity in accordance with the strong CT character of the pertinent lowest excited state. This effect may be strengthened by appropriate multiple substitution [19].

In spite of the fact that for reasons outlined above model A is not highly suited to treat the isomeric compounds XV-XVII, the different spectral positions of the colour bands may be qualitatively understood by model A: Thus the blue-shift in passing from XV



to XVI reflects a decrease in electron affinity (cf. HOMO energy of the LUMO given in Fig. 3). The clearly distinguished absorptions of the isomeric compounds XVI and XVII, on the other hand, obviously result from the different strengths of the LUMO-LUMO interaction between the acceptor fragments.

An interesting spectral behaviour has been observed in passing from XVIII to XIX [45]. A superficial assignment of both dyes to diazahemicyanines may suggest that XIX should be more bathochromic than XVIII: a hypsochromic shift has, however, experimentally been observed. It should be taken into account that insertion of a *para*-phenylene residue separates the two acceptor groups, and thus the CT donor-to-acceptor configurations can no longer interact. Moreover, due to the large intermolecular distance one of them becomes energetically unfavoured. As a consequence, the compound XIX is chromophorically more closely related to substituted aminoazo dyes than to heterocyclic dyes of the structure XVIII.

In order to attain deeply coloured compounds it is advantageous to replace a benzene ring by a thiophene ring, as exemplified by XX and XXI. Whereas the red-shift arising by substitution of 4-dimethylaminophenyl by the 5-dimethylamino-thienyl residue (XXa and XXb) may readily be explained by the

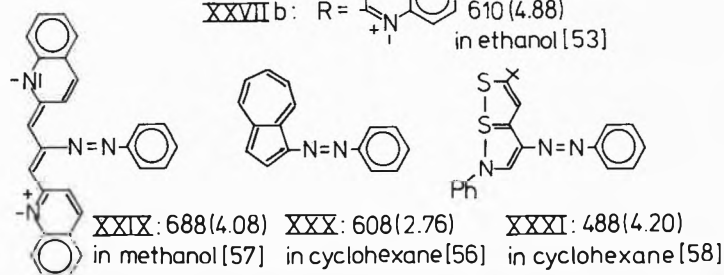
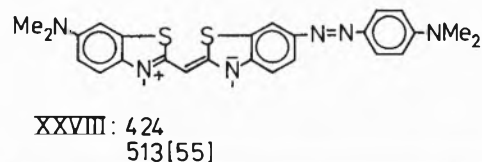
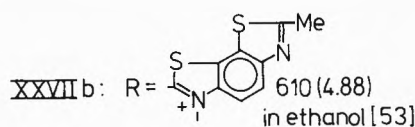
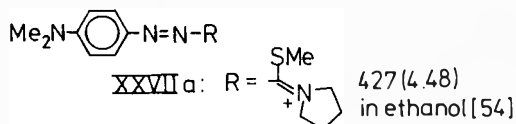
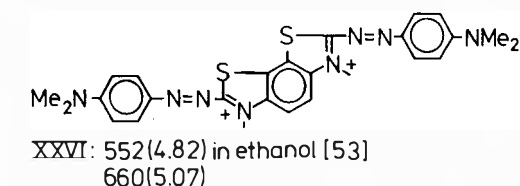
easier ionizability of the latter fragment, the red-shift accompanied by analogous substitution within the acceptor part in passing from XXIa to XXIb is less trivial. PPP-type calculations, which correctly reproduce the bathochromicity of XXIb, show that the aminophenyl-to-azothiophen CT configuration is more energetic than the aminophenyl-to-azobenzene CT configuration making it impossible to give the explanation in terms of CT-configurations. The origin of the longer-wavelength absorption of XXIb is the lower LE excitation energy of the thiophene residue in comparison to the iso- $\pi$ -electronic benzenoid fragment.

#### Bichromophoric Azo Compounds

In some cases it is advisable to consider azobenzene itself as a fundamental subchromophore (model *B*). This approach may be applied to treat the substituent effect (leading to the same conclusion as drawn above), but becomes especially important for understanding the spectral effects associated with the union of two (or several) azobenzenes or related systems. In the absence of an overlap between the component half structures the interaction should be of the excitonic type. Whereas no remarkable change occurs by joining two azobenzenes through an ethylene or methylene group [47] the expected shift to longer wavelength has been observed for the structurally fixed azo compound XXII with respect to XXIII. Conjugatively linked azobenzenes such as XXIV owe their red-shift in comparison to azobenzene to both the excitonic and the overlap effect. The same holds for symmetrically substituted benzidine bisazo dyes [47]. In the case of non-symmetrical dyes the excitonic type interaction is of less importance but the failing of a complete agreement between the spectrum of the benzidine azo dyes and for those of composites of the component half structures indicates the presence of a weak orbital

$p_{\pi}$ -overlap between the linked positions. This overlap has been excluded by introducing the 2,2',6,6'-tetramethyl benzidine nucleus [48]. If the central unit is benzene (e. g. in XXV), naphthalene etc. the overlap is relatively strong and leads, therefore, to a complex melange of LE- and CT-configurations. There may be a similarity between the spectra of the composite-dye-molecule and that of parent structures defined by including the central group according to model *Y* [49]. This type of comparison works well in the case of 1,3-coupling by benzenes [49, 50] or 1,5-coupling by naphthalene [51], in contrast to 1,4-coupling and 1,7-coupling, resp. The same type of comparison has been employed for bisazo dyes which are joined through a heteroatomic bridge such as oxygen [52]. This splitting of the colour band of XXVI suggests the presence of an excitonic-type interaction between the two strong subchromophores in head-to-tail arrangement [53]. Comparing XXVI with XXVIa according to the model *F* the non-negligible CT effects of the central benzene unit can be demonstrated. Thus the dye XXVIIb, which comprises the benzene unit, also represents a more appropriate reference structure as XXVIIa (model *Y*).

Finally, the azo compounds XXVIII to XXXI exemplify cases whose longest-wavelength absorptions are not determined by the azochromophore but only by the residues. The azo group is involved into the electronic excitation at shorter wavelengths. As well known appropriate joining of different chromophores leads to mixed dyes of new colour properties. A spectral study on green azo anthraquinone dyes showed that the absorptions of the constituent sub-chromophores are essentially retained [59]. The blue anthraquinone subchromophore and the yellow azo subchromophore retain much of their individuality, in spite of their conjugative junction. As far as both chromophores are



joined through an amino group this group seems to be involved into the excitation of both chromophores according to model X, in close correspondence to former discussions on nitrodiphenylamine dyes [60].

In summary, quantum chemical methods provide arguments for deducing relations between colour and electronic structure in terms of local events. The adequacy of "molecules in molecule" models may be judged by "configuration analysis" of the wave functions of the total  $\pi$ -electronic system. Conclusions about the absorption colour can be drawn starting from the absorption behaviour of the subchromophores, their ability to accept or to release electrons and the strength of overlap between relevant molecular orbitals. Whereas the destructive configuration analysis of a system defines proper constitutive elements, the constructive LHM theory allows to express the behaviour of the system in terms of elements found by analysis. Investigations along this line may help to fill the gap between phenomenological and quantum chemical approaches. Thus a rough knowledge about quantum chemical approximations permits a better understanding of the absorption colour in terms of the chemical language and encourages to make predictions about the absorption behaviour of azo compounds being as yet unknown.

#### Acknowledgement

I am grateful to Dr. H. Hartmann for helpful discussions and comments during the preparation of this manuscript.

#### References

- 1 H. Kuhn: Fortschritte Chem. Org. Naturstoffe 16 (1958) 169.
- 2 J. R. Platt: Systematics of the Electronic Spectra of Conjugated Molecules, Wiley, New York 1974.
- 3 M. J. S. Dewar: Proc. Cambridge Phil. Soc. 45 (1949) 639; M. J. S. Dewar and R. C. Dougherty: The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Press, New York 1975.
- 4 E. Coates: J. Soc. Dyers Colour. 83 (1967) 95; G. Hallas: *ibid.* 84 (1968) 510; S. F. Mason: *ibid.* 84 (1968) 604; J. Griffiths: Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, London 1976.
- 5 R. G. Parr: Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York 1964; R. Zahradnik: Fortschr. Chem. Forsch. 10 (1968) 1.
- 6 H. Baba, S. Suzuki and T. Takemura: J. Chem. Phys. 50 (1969) 2078.
- 7 H. C. Longuet-Higgins and J. N. Murrell: Proc. Phys. Soc. A68 (1955) 601.
- 8 K. H. Giovanelli, G. Hohlneicher and P. A. Straub: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75 (1971) 857.
- 9 E. Heilbronner, J.-P. Weber, J. Michl and R. Zahradnik: Theoret. chim. Acta 6 (1966) 141.
- 10 M. Kasha, H. R. Rawls and M. A. El-Bayoumi: Pure Appl. Chem. 11 (1965) 371.
- 11 J. N. Murrell: The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, Methuen, London 1963; H. Suzuki: Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press, New York 1967.
- 12 R. L. Beveridge and H. H. Jaffe: J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 1948; G. Hohlneicher and W. Sanger: Quantum Aspects Hetero-
- cycl. Comp. Chem. Biochem. Proc. Int. Symp. 1969 (Jerusalem Isr. Acad. Sc. 1970, p. 193).
- 13 J. Suhnel: Thesis, Technical University of Dresden 1975.
- 14 J. Schulze, F. Gerson, J. N. Murrell and E. Heilbronner: Helv. chim. Acta 44 (1961) 428.
- 15 J. Rigaudy: Comp. Rend. 258 (1964) 4799.
- 16 P. Tomasik: Roczniki Chem. 44 (1970) 1369.
- 17 V. A. Izmail'skii, A. Ya. Kozhevnikova and A. Ya. Federova: Dokl. Akad. Nauk. 183 (1968) 341.
- 18 P. Grammaticakis: Comp. Rend. B 245 (1957) 1145.
- 19 J. Fabian and H. Hartmann: in preparation.
- 20 H. Dahn and H. van Castelmur: Helv. chim. Acta 36 (1953) 638.
- 21 K. Kokkinos and R. Wizinger: Helv. chim. Acta 54 (1971) 330.
- 22 F. Klages: Lehrbuch der Organischen Chemie, Vol. 3, p. 126, Walter de Gruyter, Berlin 1958.
- 23 S. Dähne and D. Leupold: Angew. Chem. 78 (1966) 1029.
- 24 E. Sawicki: J. Org. Chem. 22 (1957) 621.
- 25 A. Ya. Kozhevnikova and V. A. Izmail'skii: Zh. Obshch. Khim. 39 (1969) 2366.
- 26 J. Griffiths: J. Soc. Dyers Colour. 88 (1972) 106; G. Hallas, W. L. Ho, and R. Todd: *ibid.* 90 (1974) 121.
- 27 A. S. Bailey and J. J. Merer: J. Chem. Soc. C 1966, 1345.
- 28 S. Hünig and H.-Chr. Steinmetzer: Liebigs Ann. Chem. 1976, 1060.
- 29 S. Hünig, G. Kiesslich, F. Linhart and F. Schlaf: Liebigs Ann. Chem. 752 (1971) 196.
- 30 J. Kleps: Prot. Roczniki Chem. 48 (1974) 1525.
- 31 H. Baumann and J. Dehnert: Chimia 15 (1961) 163.
- 32 G. N. Lewis and M. Calvin: Chem. Rev. 43 (1948) 385.
- 33 V. A. Izmail'skii: Dokl. Akad. Nauk. 26 (1940) 906, 912.
- 34 E. Hoyer, R. Schickfluss and W. Steckelberg: Angew. Chem. 85 (1973) 984.
- 35 H. Quast and E. Schmitt: Liebigs Ann. Chem. 732 (1970) 43.
- 36 H. John and J. Fabian: unpublished results 1974.
- 37 J. Griffiths and B. Roozpeikar: J. Chem. Soc., Perkin Trans I 1976, 42.
- 38 K. Kokkinos and R. Wizinger: Helv. Chim. Acta 54 (1971) 335.
- 39 J. B. Dickey and E. B. Towne: J. Soc. Dyers Colour. 74 (1958) 123.
- 40 J. B. Dickey, E. B. Towne, D. C. Hedberg, D. J. Wallace, M. A. Weaver and J. M. Straley: Am. Dyestuff Rep. 1965, 596; H. G. Wippel: Melliands Textilber. 50 (1969) 1090.
- 41 U. Mayer: Textilveredlung 7 (1972) 492.
- 42 F. A. Mikhailenko, L. I. Shevchuk and A. I. Kiprianov: Khim. Geterots. Soed. 7 (1973) 923.
- 43 K. Y. Chu and J. Griffiths: Tetrahedron Letters 1976, 405.
- 44 J. Suhnel, H. Hartmann and J. Fabian: Z. Chem. in press.
- 45 J. Velt: Chimia 15 (1961) 168.
- 46 P. F. Plevshnikov and V. A. Izmail'skii: Uch. Zap. Kirov. Gos. Pedagog. Inst. 1972, No. 36, 118, C.A. 79 (1973) 93416j.
- 47 J. Piper and W. Brode: J. Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 135.
- 48 W. Brode and R. J. Morris: J. Org. Chem. 13 (1948) 200.
- 49 J. Funkhouser and W. Brode: J. Amer. Chem. Soc. 56 (1934) 2172.
- 50 A. I. Kiprianov and B. Ya. Buryak: Ukr. Khim. Zh. 34 (1968) 1016.
- 51 A. I. Kiprianov and B. Ya. Buryak: Ukr. Khim. Zh. 35 (1969) 179.
- 52 J. D. Randall, C. E. Lewis and P. M. Slagan: J. Org. Chem. 27 (1962) 4099.
- 53 A. I. Kiprianov and L. A. Lasukina: Ukr. Khim. Zh. 34 (1968) 795.
- 54 H. Krober: Technical University of Dresden, unpublished results 1973.
- 55 A. I. Kiprianov and L. A. Lasukina: Zh. Org. Khim. 4 (1968) 1480.
- 56 F. Gerson and E. Heilbronner: Helv. chim. Acta 41 (1958) 1444.

- 57 Chr. Reichardt and W. Grahn: Chem. Ber. 103 (1970) 1072.  
 58 R. M. Christie and D. H. Reid: J. Chem. Soc., Perkin I 1976, 228.  
 59 S. P. Titova and V. N. Ufimtsev: Zh. Org. Khim. 7 (1971) 1050; B. A. Korolev, S. P. Titova and V. N. Ufimtsev: ibid 9 (1973) 370.

- 60 F. E. Milliaresi and V. A. Izmail'skii: Zh. Obsch. Khim. 35 (1965) 766; cf. R. S. Asquint, I. Bridgeman and A. T. Peters: J. Soc. Dyers Colour. 81 (1965) 439.  
 61 H. Hartmann and J. Fabian: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 73 (1969) 107.

## 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.

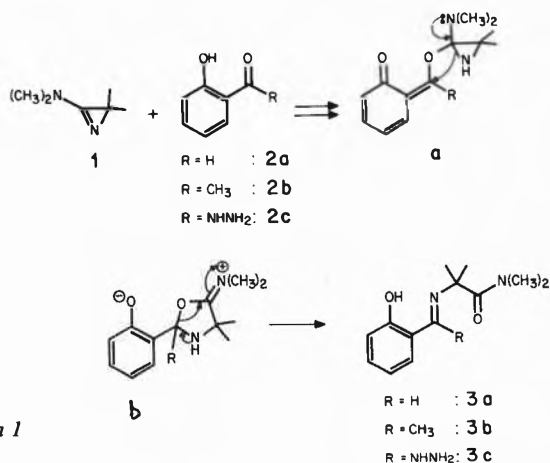
### Reaktionen von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin mit aromatischen Carbonsäurehydraziden \*

Stanislav Chaloupka und Heinz Heimgartner \*\*  
 Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

#### Abstract

Reaction of 3-dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirine (**1**) with salicylic acid hydrazide (**2c**) in acetonitrile at room temperature gives the amidrazon **3c** as a primary product in 78% yield. Cyclization of **3c** in methanol leads to the 1,2,5,6-tetrahydro-1,2,4-triazin-6-one **4**, whereas the cyclization in DMSO gives a mixture of **4** and the 5-dimethylamino-2,4-dihydro-1,2,4-triazine **5**. Benzoic acid hydrazides of type **6** react with **1** in acetonitrile at 80°C to give the 1,3,4-oxadiazoles of type **7** in good yield.

Vor kurzem berichteten wir über Reaktionen des 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirins (**1**) mit Salicylaldehyd (**2a**) und 2-Hydroxy-acetophenon (**2b**) [1]. Bei diesen Umsetzungen werden in Analogie zu den Reaktionen von **1** mit enolisierbaren 1,3-Dicarbonylverbindungen (vgl. [2, 3]) Imine vom Typ **3** gebildet (Schema 1). Wir stellten uns nun die Frage, ob dieser Reaktionstyp auf weitere Salicylderivate ausgedehnt werden kann [4].



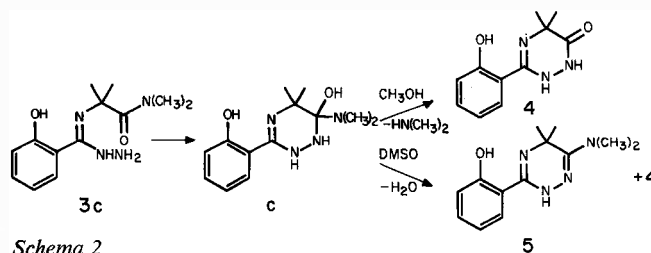
Schema 1

\* Eingegangen am 3. August 1978

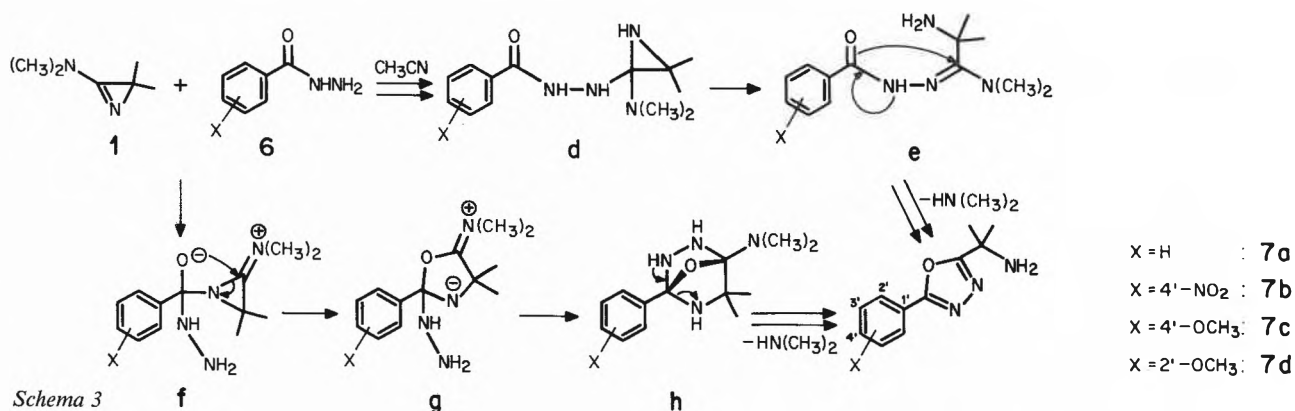
\*\* Korrespondenzadresse: Dr. H. Heimgartner, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Die Umsetzung von **1** und Salicylsäurehydrazid (**2c**) in Acetonitril bei Raumtemperatur ergab nach 5 Std. in 78% Ausbeute das Amidrazon **3c** vom Smp. 135,5 bis 136,5°C (Schema 1) [5]. Seine Bildung kann in Analogie zu den früher beschriebenen Reaktionen [1–3] über die Zwischenprodukte **a** und **b** erklärt werden. Die Struktur des in Lösung wenig stabilen **3c** folgt aus den Elementaranalysen [6], dem IR-Spektrum (KBr; 1640 (disubst. Amid), 1597 und 1487  $\text{cm}^{-1}$  (C=N, Aromat), dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) [7] mit einem Multiplett von 8,2–6,5 ppm (4 arom. H) und zwei Singulettten bei 3,00 und 1,67 ppm für die  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - bzw.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Gruppe sowie aus den noch zu besprechenden Cyclisierungsreaktionen. Die Reaktion von **1** und **2c** in Benzol bei 80°C liefert nur noch geringe Mengen von **3c** neben den Hauptprodukten **4** und **5** (Schema 2), bei welchen es sich um Folgeprodukte von **3c** handelt.

Das Amidrazon **3c** cyclisiert in methanolischer Lösung bei 50°C unter Abspaltung von Dimethylamin quantitativ zum 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,4-triazin-6-on **4** [8]. Diese Cyclisierung kann im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum an der Intensitätsabnahme des  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Signals von **3c** bei 3,00 ppm verfolgt werden. Die Halbwertszeit dieses Ringschlusses bei 30°C beträgt 45 Min. Bei der Cyclisierung von **3c** in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei 50°C wird ein Gemisch der beiden Produkte **4** und **5** [9] gebildet (36 bzw. 62% Ausbeute).



Schema 2



Schema 3

Der in Schema 1 vorgeschlagene Reaktionsmechanismus über eine primäre Protonierung des Aminoazirins **1** durch Salicylsäurehydrazid (**2c**) und nucleophilen Angriff des nichtphenolischen O-Atoms am Amidinium-C-Atom unter Ausbildung von **a** wird durch den Befund gestützt, wonach 2-Methoxy-benzoesäurehydrazid (**6**, X = 2-OCH<sub>3</sub>) in Acetonitril bei 40°C keine Reaktion mit **1** eingeht. Bei 80°C wurde dagegen überraschenderweise das 1,3,4-Oxadiazol-Derivat **7d** (Schema 3) als farbloses Öl in 65% Ausbeute gebildet [10]. Die dazu analogen Produkte **7a-7c** resultieren aus den Umsetzungen von **1** mit den entsprechenden Benzoesäurehydraziden, wobei sich die relativen Geschwindigkeiten der Bildung von **7c**, **7a** und **7b** bei 80°C wie 0,7 : 1 : 7 verhalten. Die Struktur der Produkte vom Typ **7** folgt aus den spektralen Daten [11] sowie denjenigen ihrer N-Acetylderivate [12].

Zwei mögliche Mechanismen für die Bildung der 1,3,4-Oxadiazole **7** sind in Schema 3 skizziert. Im ersten Fall müsste **1** durch das Hydrazid **6** – wie bei den Umsetzungen mit Phthal- und Maleinhydrazid [13] – protoniert werden. Nucleophiler Angriff von N(2) des Hydrazids würde zu **d** und via **e** zum Produkt führen. Die Protonierung scheint aber aufgrund des pK<sub>a</sub>-Wertes für Benzoesäurehydrazid von etwa 11 (vgl. [14]; vgl. dazu pK<sub>a</sub> (Phthalhydrazid) = 5,95 [15]) wenig wahrscheinlich. Auch der für die Cyclisierung **e** → **7** erforderliche nucleophile Angriff des O-Atoms am Amidin-C-Atom in **e** ist wenig attraktiv. Als Alternative bietet sich ein nucleophiler Angriff des Azirinstickstoff-Atoms (vgl. [1, 16, 17]) an der Hydrazidgruppe von **6** zum Zwischenprodukt **f** an, welches sich via **g** → **h** zu **7** umlagern könnte. Über Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung der 1,3,4-Oxadiazole vom Typ **7** soll später berichtet werden.

Wir danken Herrn Dr. B. P. Chandrasekhar für Vorversuche, unseren analytischen Abteilungen für Analysen und Spektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

#### Literatur und Anmerkungen

1 B. P. Chandrasekhar, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv.* 60 (1977) 2270.

- 2 B. P. Chandrasekhar, U. Schmid, R. Schmid, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv.* 58 (1975) 1191.
- 3 P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet und L. Ghosez: *Tetrahedron* 30 (1974) 3737.
- 4 Teilweise vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 7.10.1977 in Bern.
- 5 Aus der Mutterlauge wurden neben **3c** noch 15% des Triazinderivates **4** (Schema 2) isoliert.
- 6 Alle erwähnten Verbindungen wiesen korrekte C,H,N-Analysen auf (± 0,3%).
- 7 Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm); s = Singulett, d = Dublett, qa = Quartett und m = Multiplett.
- 8 **4**: Smp. 78,7–79,8°C (Methylenchlorid/Pentan/Äther); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1635 (Hydrazid), 1602, 1545 und 1498 cm<sup>-1</sup> (C=N, Aromat); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,85–6,75 (m, 4 arom. H), 1,66 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C); MS: 219 (M<sup>+</sup>), 204 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 162 (M<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=NH), 58 (Basispik).
- 9 **5**: Smp. 189–190°C (Methylenchlorid/Pentan/Äther); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1635, 1602 und 1515 cm<sup>-1</sup> (C=N, Aromat); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,55–6,55 (m, 4 arom. H), 2,86 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N), 1,50 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C); MS: 246 (M<sup>+</sup>), 231 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, Basispik), 161 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CNCN), 120 (HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CNH<sup>+</sup>).
- 10 Ähnliche Ergebnisse erhielt unabhängig von uns Herr Dr. Link, Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.
- 11 **7a**: Smp. 74–75°C (Methylenchlorid/Pentan/Äther); IR (KBr): 3360 (NH), 1613, 1598 und 1486 (Aromat), intensive Banden bei 1560, 1540, 1452, 1382 und 1360 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,25–7,9 (m, 2 arom. H), 7,65–7,3 (m, 3 arom. H), 1,98 (s, NH<sub>2</sub>, mit D<sub>2</sub>O austauschbar), 1,68 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 172,5 und 164,5 (2s, C(2) und C(5)), 131,4 (d, C(4')), 128,8 und 126,7 (2d, (C2'), C(3'), C(5') und C(6')), 49,5 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C), 28,9 (qa, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C); MS: 203 (M<sup>+</sup>), 188 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 147 (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>CN), 105 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>), 103 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>), 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).
- 12 5-(1-Acetamido-1-methyl-äthyl)-2-phenyl-1,3,4-oxadiazol: Smp. 151,4–152,8°C (Methylenchlorid/Pentan/Äther); IR (KBr): 3290 (NH), 1678 (Amid I), 1615, 1594 und 1488 (Aromat), 1532 (Amid II); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,25–7,85 (m, 2 arom. H), 7,65–7,3 (m, 3 arom. H), 6,96 (breites s, NH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar), 2,01 (s, CH<sub>3</sub>CO), 1,85 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C); MS: 245 (M<sup>+</sup>), 202 (M<sup>+</sup>-COCH<sub>3</sub>), 188 (M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O, Basispik), 186 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>), 160, 147 (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>), 105 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>), 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).
- 13 H. Link, K. Bernauer, S. Chaloupka, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv.* 61 (1978) im Druck.
- 14 A. Alber: *Experientia* 9 (1953) 370.
- 15 G. Rosseels: *Bull. Soc. chim. Belges* 74 (1965) 91.
- 16 E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter: *Chem. Ber.* 108 (1975) 2500.
- 17 U. Widmer, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv.* 61 (1978) 815.

# Praxis, Technik



**7. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie**

**5. Schweizerisches Treffen für Chemie**

**In den Hallen 22, 24–27 und Konferenzräumen der Schweizer Mustermesse, Basel**

**12. bis 16. September 1978**

## Untersuchung der Verweilzeitverteilung und des Druckabfalles einer viskosen Flüssigkeit in einem statischen Mischer



G. K. Giger



E. Habegger



W. Richarz \*

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

### Zusammenfassung

Die Verweilzeitverteilung im N-Form-Mischer wurde mit Hilfe eines photochromen Farbstoffes als Markiersubstanz experimentell im laminaren Bereiche untersucht. Auf Grund der festgestellten Strömungsvorgänge in diesem Mischer wurde ein mathematisches Modell hergeleitet, mit dem die gemessenen Kurven recht gut simuliert werden können. Gleichzeitig wurde auf Grund dieser Modellvorstellungen der Druckabfall berechnet und ebenfalls mit experimentell erhaltenen Resultaten verglichen.

### 1. Einleitung

#### 1.1. Einführung und allgemeine Zielsetzung

Die Einsatzmöglichkeiten von statischen Mixern und deren Vorteil wurde bereits von verschiedenen Autoren beschrieben [1–3]. Dabei wurden für die ideale Anwendung solcher Reaktoren meistens folgende drei Punkte näher untersucht:

- Verweilzeitverhalten

- Grad der Mikromischung
- Druckabfall

In dieser vorliegenden Arbeit sollen lediglich das Verweilzeitverhalten und der Druckabfall für viskose, Newtonsch'sche Flüssigkeiten betrachtet werden. Die Güte der Mikromischung respektive umgekehrt der Grad der Trennung (Segregation) soll hier nicht untersucht werden. Probleme dieser Art wurden von *Hartung* und *Hiby* [4] und *Wilkinson* und *Cliff* [5] beschrieben.

#### 1.2. Der N-Form-Mischer

Der N-Form-Mischer der Firma Bran + Lübbe ist aufgebaut aus einer Anzahl stationär in einem Rohrgehäuse hintereinander angeordneten Strömungselemente. Diese bestehen aus je drei Lamellen, die N-förmig im Rohr angebracht und gleichzeitig entlang der Achse verdreht sind. Die mittleren Lamellen von zwei aufeinanderfolgenden Strömungselementen sind gegeneinander um einen Winkel von 90 Grad verdreht.

\* Dr. G. K. Giger, E. Habegger, Prof. Dr. W. Richarz, Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich

## 2. Modellvorstellung zur Beschreibung der Strömung im N-Form-Mischer

### 2.1. Allgemeines

Die Funktionsweise von statischen Mixern beim Betrieb mit viskosen Flüssigkeiten kann in praktisch allen Fällen anhand von laminaren Strömungen erklärt werden, die aufgeschnitten, umgelagert und wieder zusammengeführt werden. Wie bereits an anderer Stelle [6] gezeigt wurde, lässt sich mit dem Dispersionsmodell das Verhalten solcher Strömungen nicht richtig beschreiben. Dieses kann jedoch meistens auf Grund des Aufbaues des betrachteten Mixers aus einzelnen Laminarströmungen zusammengesetzt betrachtet werden. Dementsprechend lässt sich auch die Verweilzeitverteilung und der Druckabfall relativ einfach berechnen.

### 2.2. Beschreibung der Strömung im N-Form-Mischer

Durch die drei N-förmig angeordneten Lamellen wird die Strömung durch jedes Mischelement in vier parallele Teilströme aufgeteilt, wobei untereinander keine Vermischung stattfindet. Diese Laminarströmungen werden durch die Eintrittskanten der Lamellen der hintereinander angeordneten Mischelemente aufgeschnitten. Dadurch entsteht an diesen Stellen eine Art Vermischung, deren Ausmass jedoch nicht vorausgesagt werden kann.

### 2.3. Berechnung der Verweilzeitverteilung im N-Form-Mischer

Zur einfachen mathematischen Beschreibung der Verweilzeitverteilung im N-Form-Mischer soll angenommen werden, dass es sich bei den Teilströmen durch die einzelnen Mischelemente um laminare Rohrströmungen handelt. Ihre Verweilzeitdichteverteilung kann analytisch berechnet werden und beträgt:

$$f_L(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0.5 \frac{l_0}{u_0} \\ \frac{1}{2} \frac{l_0^2}{u_0^2 t^3} & \text{für } t > 0.5 \frac{l_0}{u_0} \end{cases} \quad 2.1.$$

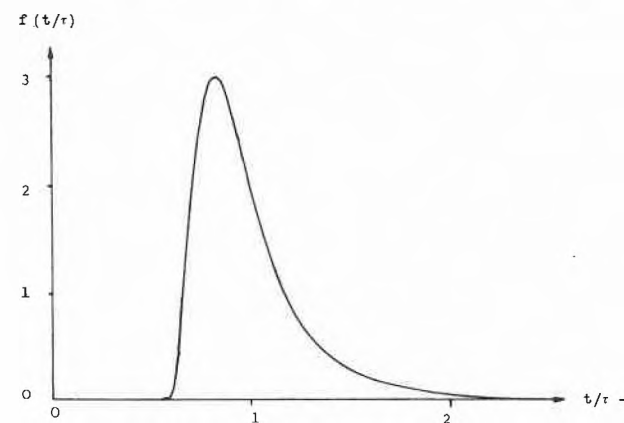


Abb. 2.1: Verweilzeitdichtefunktion des N-Form-Mixers (10 Mischelemente,  $\varphi = 0.8$ ).

Die teilweise Vermischung der Strömung zwischen den Mischelementen soll dadurch beschrieben werden, dass ein Anteil  $\varphi$  der Gesamtströmung ideal vermischt wird. Der restliche Anteil  $1 - \varphi$  erfährt an dieser Stelle keine Störung (siehe [6], Kap. 3.2.).

In Fig. 2.1. ist als Beispiel die Verweilzeitdichtefunktion von 10 Mischelementen dargestellt für den Parameter  $\varphi = 0.8$ .

### 2.4. Berechnung des Druckabfalles

Zur Berechnung des Druckabfalles im N-Form-Mischer soll die jeweilige Strömungsaufteilung durch die Eintrittskanten der Lamellen vernachlässigt werden. Wie in Kapitel 2.3. soll wiederum angenommen werden, dass es sich bei den Teilströmen durch die Mischelemente um laminare Rohrströmungen handelt. Somit kann nach Hagen-Poiseuille der Druckabfall wie folgt berechnet werden

$$\Delta p = \frac{32}{D'^2} \bar{u} \eta \bar{l} \quad 2.3.$$

Dabei ist zu beachten, dass in dieser Gleichung für  $D'$  nicht der Rohrdurchmesser, sondern der hydraulische Durchmesser einzusetzen ist. Dieser kann für einen geraden Strömungskanal nach der Gleichung

$$D' = \frac{4 \cdot F}{U} \quad 2.4.$$

bestimmt werden, wobei  $F$  die freie Querschnittfläche und  $U$  der gesamte Umfang des Kanales darstellt.

Ausserdem muss berücksichtigt werden, dass für  $\bar{l}$  der mittlere Weg aller durchfliessenden Teilchen eingesetzt werden muss, der wegen der Verdrehung der Lamellen bedeutend grösser ist als die Länge des betrachteten Mixers. Auf Grund der Kontinuitätsgleichung erfährt dadurch gleichzeitig die mittlere Geschwindigkeit eine bestimmte Vergrösserung:

$$\bar{u} = \bar{u}_0 \frac{l}{l_0} \quad 2.5.$$

Andererseits kann mit Hilfe des Fanning friction factors  $f$  oder des Druckvielfachskoeffizienten des leeren Rohres (Druckverlustparameter  $k$ ) der Druckabfall in einem statischen Mischer wie folgt dargestellt werden:

$$\Delta p = 4f \frac{l_0}{D} \frac{\rho u_0^2}{2} \quad 2.6.$$

$$\Delta p = k \frac{32}{D^2} u_0 \eta l_0 = k \Delta p_{\text{leeres Rohr}} \quad 2.7.$$

Es darf angenommen werden, dass im laminaren Strömungsbereich folgende Beziehungen gelten:

$$k = \text{konstant} \quad 2.8.$$

$$f = k \frac{16}{\text{Re}} \quad 2.9.$$

Die Grösse der Konstante  $k$  kann aus den Gleichungen 2.3. und 2.7. einfach berechnet werden:

$$k = \left(\frac{D}{D'}\right)^2 \left(\frac{l}{l_0}\right)^2 \quad 2.10.$$

### 3. Messmethoden

#### 3.1. Verweilzeitmessmethode

Das Verweilzeitverhalten einzelner Flüssigkeitsteilchen in einem Strömungssystem kann experimentell untersucht werden, indem diese Partikel am Eingang des Systems markiert oder durch gut unterscheidbare Fremdpartikel ersetzt werden und deren Konzentration an verschiedenen Stellen gemessen wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde reines Glycerin als Messmedium und ein photochromer Farbstoff (6'-Nitro-BIPS, siehe [6]) als Markiersubstanz verwendet. Diese konnte mit einer speziellen Dosiereinrichtung impulsartig am Eingang des statischen Mischers zugegeben werden. Die Konzentration dieser Markiersubstanz wurde an zwei aufeinanderfolgenden, stromabwärts liegenden Messstellen kontinuierlich verfolgt (siehe [6], Kap. 4.3.). Dazu wurde der statische Mischer für jeweils eine kurze Strecke unterbrochen. Die Messstellen wurden so angebracht, dass die Konzentration unter einem Winkel von 90 Grad zu den zwei parallelen Lamellen der N-förmigen Mischelemente gemessen werden konnten.

#### 3.2. Druckabfallmessmethode

Zur Bestimmung der Druckabfallkoeffizienten  $k$  oder  $f$  müssen die effektive Durchflussgeschwindigkeit  $u_0$  sowie an zwei aufeinanderfolgenden Messpunkten die statischen Drücke gemessen werden. Zu diesem Zweck werden an den Konzentrationsmessstellen gleichzeitig Druckmesssonden angebracht. Die Differenzdruckmessungen wurden mit zwei verschiedenen Geräten durchgeführt: Quarzkristall-Messsonden, Quecksilbermanometer. Es hat sich dabei gezeigt, dass beide Methoden innerhalb einer gewissen Messgenauigkeit von ca. 2% dieselben Resultate lieferten.

Die Durchflussgeschwindigkeit  $u_0$  wurde aus dem freien Querschnitt  $F$  des statischen Mischers und dem Volumendurchsatz  $V^*$  berechnet. Der letztere wurde durch Wägen des Messmediums bestimmt, das während einer bestimmten Zeit vom Ausgang des Mischers ausströmte. Die Dichte der Flüssigkeit wurde mit Hilfe des Berechnungsindex und die Viskosität mit einem Rotationsrheometer bestimmt.

### 4. Auswertungsmethoden

#### 4.1. Momentenmethode

Jede beliebige gemessene oder berechnete Verweilzeitdichtefunktion kann im Wesentlichen durch den Mittelwert sowie das zweite und dritte statistische Moment ( $M_2$ ,  $M_3$ ) bezüglich charakterisiert werden. Diese werden wie folgt berechnet.

$$\mu = \int_0^{\infty} t \cdot f(t) dt \quad 4.1.$$

$$M_2 = \int_0^{\infty} (t - \mu)^2 f(t) dt \quad 4.2.$$

$$M_3 = \int_0^{\infty} (t - \mu)^3 f(t) dt \quad 4.3.$$

Für eine reale Messstrecke, deren Verhalten meistens nicht mit einem idealen Diracstoss gestört werden kann, ist es möglich, diese Werte aus der Differenz der entsprechenden Grössen der Ausgangs- und Eingangssignale zu bestimmen (siehe [8]).

Hauptsächlich im Zusammenhang mit dem Dispersionsmodell wird die Verweilzeitverteilung oft durch die Bodensteinzahl  $Bo$  charakterisiert, die folgendermassen mit  $\mu$  und  $M_2$  zusammenhängt (siehe [8]):

$$Bo = \frac{u_0 L}{D_{\text{eff}}} = 2 \frac{1}{\Delta M_2} = 2 \frac{[\mu(\text{Ausgang}) - \mu(\text{Eingang})]^2}{M_2(\text{Ausgang}) - M_2(\text{Eingang})} \quad 4.4.$$

Wie bereits in Kapitel 2.1. gezeigt wurde, kann mit dem Dispersionsmodell das Verweilzeitverhalten in einem statischen Mischer nicht richtig beschrieben werden. Zum einfachen Vergleich verschiedener Messkurven soll jedoch eine Kennzahl definiert werden, die der Bodensteinzahl entspricht und nach Gleichung 4.4. berechnet wird. Diese äquivalente Bodensteinzahl  $\psi$  besitzt aber keinen physikalischen Zusammenhang mit dem Dispersionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$ .

#### 4.2. Faltungsmethode

Oft ist es ausserordentlich schwierig, die statistischen Momente einer gemessenen mit denjenigen einer berechneten Verweilzeitdichtefunktion zu vergleichen. Wie auch in den vorliegenden Untersuchungen liegt dies meistens daran, dass die gemessenen Kurven eine zu grosse Streuung aufweisen.

Diese Schwierigkeiten können umgangen werden, indem die gemessene Eingangskurve  $c_e(t)$  einer bestimmten Messstrecke mit der entsprechenden, berechneten Impulsantwort  $f(t)$  gefaltet wird:

$$c_a(t) = c_e(t) * f(t)$$

Stimmt die erhaltene Kurve  $c_a(t)$  mit der gemessenen Ausgangskurve überein, so muss angenommen werden, dass das zugrundeliegende mathematische Modell das Strömungsverhalten richtig beschreibt. In diesem Falle kann die äquivalente Bodensteinzahl  $\psi$  anhand der berechneten Verweilzeitdichtefunktionen bestimmt werden, wobei meistens eine grössere Genauigkeit erreicht werden kann als mit Hilfe der gemessenen Kurven.

### 5. Versuchsanlage

Die für die vorliegenden Untersuchungen verwendete Versuchsanordnung ist in Figur 5.1. schematisch dargestellt.

Mit einer Moineau-Schraubenpumpe (1) wird die Messflüssigkeit durch die Entfärbungseinrichtung (2), parallel durch drei Messkolonnen (3) und zurück zur Pumpe gefördert. Mit Hilfe einer Dosiereinrichtung (4) kann je ein Farbstoffstoss in den unteren Teil der Messstrecke gegeben und an zwei aufeinanderfolgenden Messstellen (5) kontinuierlich verfolgt werden. Die

# Neues GC/MS-System von Hewlett-Packard - mehr Leistung als je zuvor.

Hewlett-Packard gelang mit dem GC/MS-System, Modell 5992A, ein Durchbruch in der GC/MS-Technologie. Dieses System kann zum Beispiel als komplettes Massenspektrometer wegen seiner kompakten Bauweise auf einem Labortisch installiert werden. Trotzdem überzeugt es durch seine Leistungsfähigkeit, einfache Bedienung und gekonnte Datenverarbeitung.

Nun können wir diesem leistungsfähigen Massenspektrometer eine weiterentwickelte Variante, das Modell 5992B, zur Seite stellen. Die B-Ausführung verfügt beispielsweise über automatisch schaltbare Absperrventile, um die Handhabung des Massenspektrometers weiter zu vereinfachen.

Dazu trägt auch die neue Software bei, die neben der automatischen Untergrund-Korrektur noch

die Möglichkeit eines "online"-Bibliothek-Spektrenvergleiches bietet. Das bedeutet: Während das Chromatogramm aufgezeichnet wird, werden in jedem Peak-Maximum Massenspektren aufgenommen und mit denen in einer Bibliothek gespeicherten verglichen. Kann eine Komponente durch den Spektrenvergleich identifiziert werden, wird deren Name zusammen mit dem Korrelationsfaktor im Peak-Maximum ausgedruckt.

Mit dieser raffinierten Technik könnte das neue 5992B zutreffend als ultraspezifischer Gaschromatograph bezeichnet werden. Es wäre jedoch ein Fehler zu vergessen, dass das 5992B in erster Linie ein äusserst leistungsfähiges Massenspektrometer ist.

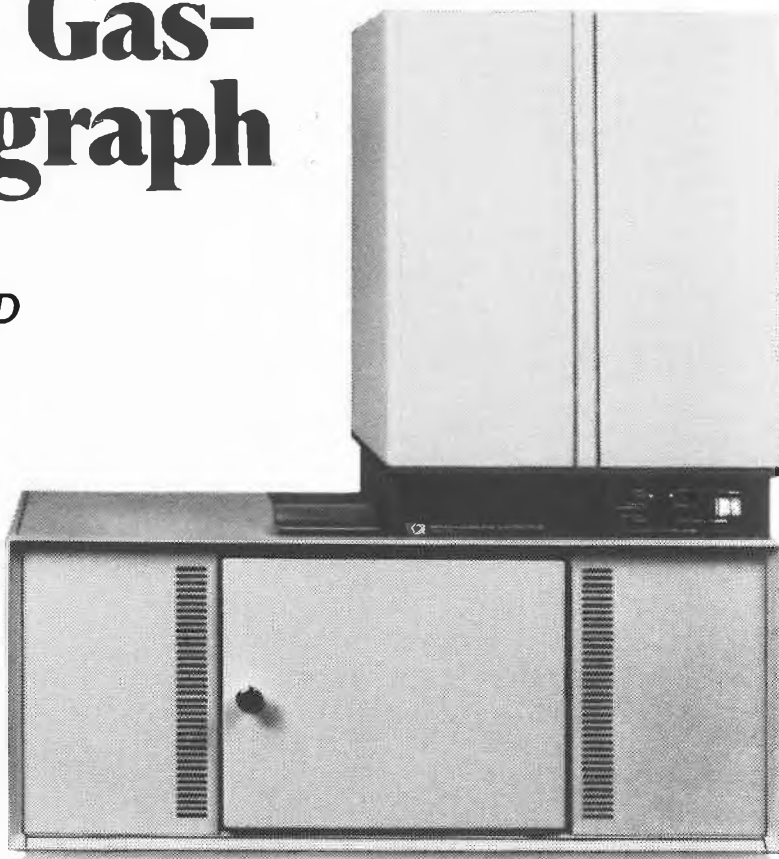
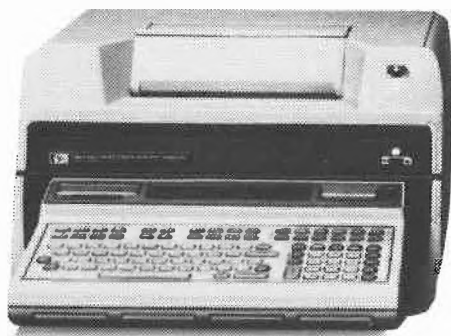
Fragen Sie uns bitte nach weiteren Einzelheiten.

## Der hochspezifische Gas- chromatograph

**ILMAC**  
Stand-Nr. 27.365

**HEWLETT**  **PACKARD**

Hewlett-Packard (Schweiz) AG  
Zürcherstrasse 20, 8952 Schlieren-Zürich  
Tel. 01/730 52 40



## Heraeus – WÄRME



HEIZKABEL  
HEIZBÄNDER  
HEIZSCHLÄUCHE  
HEIZMATTEN

Wärme nach Mass  
für alle Temperaturen

## Heraeus – QUARZ

TAUCHSIEDER  
IR-STRAHLER  
LINSEN, PRISMEN  
ROHRE  
QUARZ-GERÄTE

Quarz für hohe Anforderungen



Information und Verkauf durch:

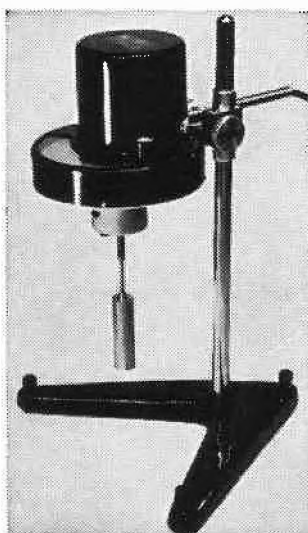
# WISAG

8057 Zürich  
Oerlikonerstrasse 88  
Telefon 01 46 40 40

ILMAC 78, Stand 27.331

Leserdienst 9

## Brookfield-Viskosimeter



**lösen Ihre Viskosi-  
tätsprobleme in  
Labor und Betrieb!**

- Direkte Ablesung  
(bis 160 000 000 cP)
- Ein-, vier- u. acht-  
stufige Modelle
- Über 55 000  
Geräte in Betrieb
- Reparaturservice  
in der Schweiz
- Günstige Preise

Verlangen Sie  
Literatur, Vorführung  
oder unverbindliche  
Probestellung bei

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



Leserdienst 10

Leserdienst 11▶

## Kennen Sie unsere Textilhilfsmittel?

- Spulöle
- Weichmacher
- Färbereihilfsmittel

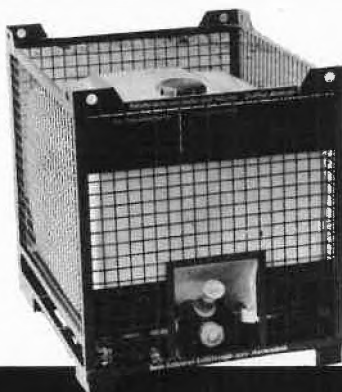
Verlangen Sie unsere Prospekte!



# Zimmerli

Chemische Fabrik G. Zimmerli AG  
CH-4663 Aarburg (Schweiz)  
Telefon 062-41 14 61 Telex 68873

## Plastomatic Kunststoff Conti-Container CF 800



Damit Ihre Güter zeitsparend, kostengünstig  
und sicher über Schiene und Strasse  
zum Einsatzpunkt gelangen.  
Diese Container sind für eine Anzahl  
gefährlicher Güter nach RID/RSD und STR  
in der Schweiz zugelassen.

Plastomatic   
Kunststoff-Conti-Container CF 800  
Lager-, Transport-, Verpackungs- und  
Verbrauchseinheit. Hergestellt im  
Rotations-Schmelzverfahren. Nahtlos,  
spannungsfrei, sicher. Inhalt 800 Liter.

Beratung und Verkauf:

Plastomatic AG  
Kunststoff-Verpackungen  
4132 Muttens 1  
Telefon 061 61 61 22

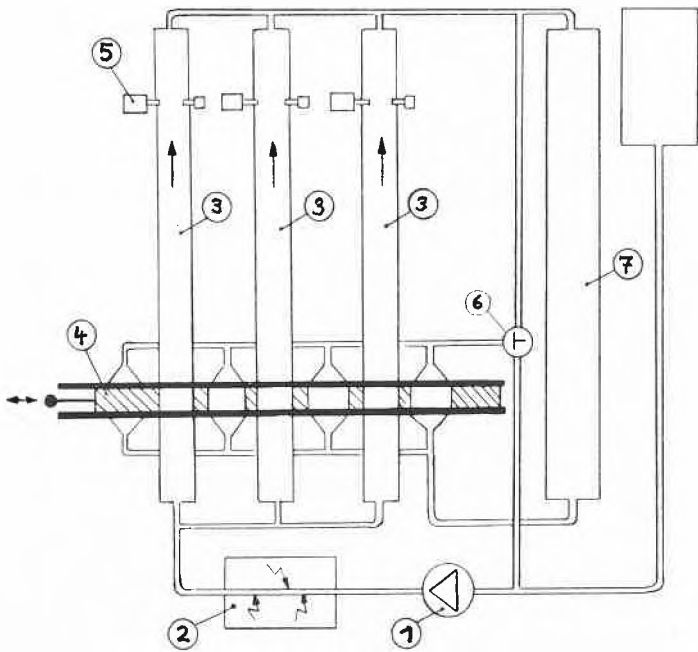


Abb. 5.1: Schema der Versuchsanordnung.

1. Förderpumpe
2. Entfärbungseinrichtung
3. Messkolonnen
4. Dosiergerät
5. Farbstoffkonzentrationsmesszelle
6. Dreiweghahn
7. Anfärbezone

Die Dosiereinrichtung kann durch kurzzeitiges Drehen des Dreiweghahns (6) vom Vorratstank (7) wieder mit frischgefärbtem Glycerin gefüllt werden.

Länge der Messstrecke:  $L = 0.489 \text{ m}$   
 Innendurchmesser des Rohres:  $D = 0.038 \text{ m}$   
 Länge eines Mischelementes:  $l_0 = 0.024 \text{ m}$

Die Daten der Farbstoffkonzentration wurden mit einem D/A-Wandler abgetastet (ca. 1000 Werte innerhalb 5 mittleren Verweilzeiten) und auf einer Magnetplatte des angeschlossenen Prozessrechners gespeichert, wo sie für die weitere Auswertung zur Verfügung standen.

## 6. Ergebnisse

### 6.1. Verweilzeitverteilung

Es wurden Versuche bei verschiedenen Durchflussgeschwindigkeiten ( $u_0 = 0.015 \text{ m/s}$  bis  $0.033 \text{ m/s}$ ) und verschiedenen Viskositäten ( $\eta = 0.44 \text{ kg/ms}$  bis  $0.61 \text{ kg/ms}$ ) durchgeführt. Die entsprechenden Reynoldszahlen  $Re$  (bezogen auf den Rohrdurchmesser) variierten damit zwischen 1.5 und 2.6. Zwei repräsentative Kurvenverläufe, die bei denselben Bedingungen am Eingang und Ausgang der Messstrecke abgetastet wurden, sind in Figur 6.1. dargestellt.

Es hat sich gezeigt, dass im untersuchten Bereiche die auf die mittleren Verweilzeiten normierten Dichte-

funktionen mit Berücksichtigung der Messgenauigkeit identisch sind, also weder von der Viskosität noch von der Durchflussgeschwindigkeit abhängig. Es darf angenommen werden, dass diese Feststellung auf den gesamten laminaren Strömungsbereich übertragen werden kann.

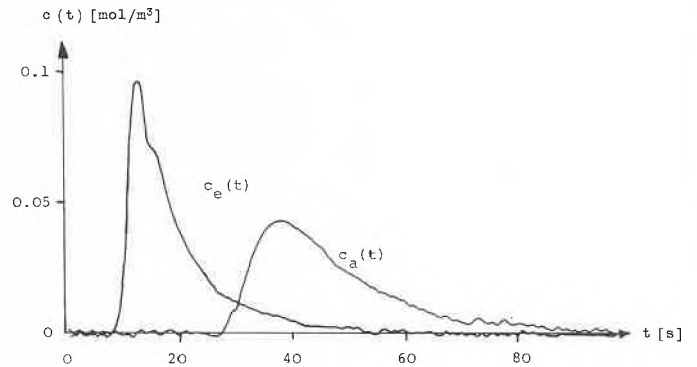


Abb. 6.1: Gemessene Kurvenverläufe  $c_e(t)$ ,  $c_a(t)$  (normiert) ( $u_0 = 0.015 \text{ m/s}$ ).

Das erste statistische Moment  $\mu$  lag in praktisch allen untersuchten Fällen bei ungefähr 85% der theoretischen, aus der Länge des Messstrecke  $L$  und der Durchflussgeschwindigkeit  $u$  berechneten mittleren Verweilzeit  $\tau$ . Dies kann als Hinweis dafür betrachtet werden, dass der N-Form-Mischer ein kleines Totvolumen aufweist, das jedoch für die meisten Anwendungen wahrscheinlich vernachlässigt werden kann. Möglicherweise beruht ein Teil dieser Abweichung auch auf einer ungünstigen Positionierung der Konzentrationsmessstelle.

Der Vergleich der gemessenen und der mit der Faltungsmethode berechneten entsprechenden Ausgangskurven (siehe als Beispiel Fig. 6.2.) zeigt, dass das Modell der teilweise vermischten Laminarströmungen das Verweilzeitverhalten im N-Form-Mischer recht gut beschreibt.

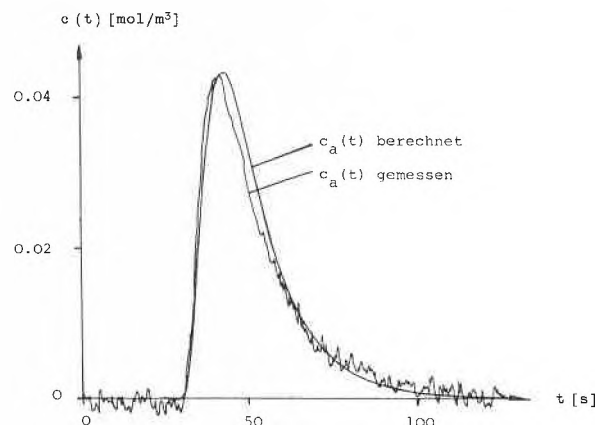


Fig. 6.2: Berechnete und gemessene Kurvenverläufe  $c_a(t)$  (normiert) ( $u_0 = 0.015 \text{ m/s}$ ).

Für die Messstelle  $L = 0.489 \text{ m}$  (10 Mischelemente) wurde aus den gemessenen Dichtefunktionen eine mitt-

lere äquivalente Bodensteinzahl  $\psi = 17$  mit einer Streuung von ungefähr 20% erhalten. Dieser Wert konnte mit dem mathematischen Modell bestätigt werden, wobei der Vermischungsparameter ungefähr  $\varphi = 0.75$  beträgt. Mit Hilfe des mathematischen Modelles ist es möglich, die Werte für die Kennzahl  $\psi$  auch für kleinere Längen zu bestimmen. Diese sind in Figur 6.3. graphisch dargestellt.

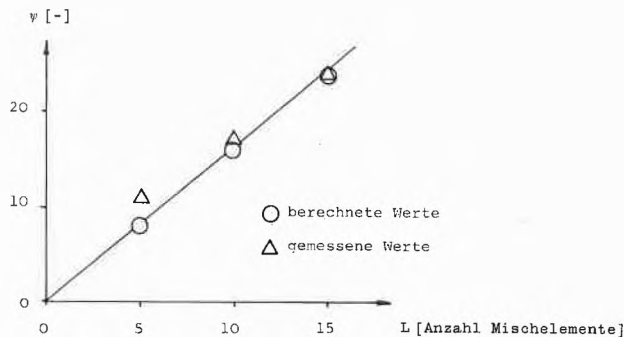


Abb. 6.3: Äquivalente Bodensteinzahl in Funktion der Mischlänge.

Es zeigt sich dabei, dass eine lineare Abhängigkeit der äquivalenten Bodensteinzahl  $\psi$  von der Anzahl Mischelemente besteht. Dieser Zusammenhang konnte durch zwei weitere Messpunkte bestätigt werden: Mit der Annahme, dass die Dosiereinrichtung am Eingang des Mischers ein ideales Rechtecksignal erzeugt, kann aus den gemessenen Kurven  $c_e(t)$  und  $c_a(t)$  direkt die äquivalente Bodensteinzahl für 5 und 15 Mischelemente bestimmt werden. Die Abweichung des Wertes für 5 Elemente von der Modellgeraden könnte damit erklärt werden, dass bei dieser Länge möglicherweise bereits gewisse Randeffekte auftreten. Da das beschriebene Modell nur auf den Grundlagen von einzelnen Laminarströmungen aufgebaut ist, sollte angenommen werden, dass auf Grund der geometrischen Ähnlichkeit die erhaltenen Resultate auch für Mischer mit anderen Durchmessern angewandt werden können.

### 6.2. Druckabfall

Anhand der experimentellen Daten konnten die Beziehungen 2.8. und 2.9. mit guter Genauigkeit bestätigt werden (siehe Abb. 6.4.), wobei im untersuchten la-

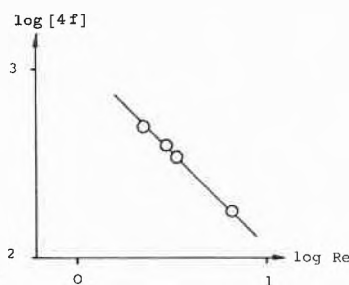


Abb. 6.4: Fanning friction factor in Funktion der Reynoldszahl.

minaren Strömungsbereich für die Konstante  $k$  folgender Wert erhalten wurde:

$$k_{\text{gemessen}} = 17 \pm 10\%$$

Für die Berechnung des Druckabfalles muss die mittlere Länge des Weges eines Flüssigkeitspartikels durch ein Mischelement bestimmt werden. Dieser kann anhand des Aufbaues des Mischers mit einer Genauigkeit von ungefähr 10% abgeschätzt werden, indem die Wege der Schwerpunkte der vier Einzelkanäle verfolgt werden. Es wurde für das Verhältnis dieses Weges zur Länge eines Mischelements folgender Wert erhalten:

$$\frac{\bar{l}}{l_0} = 1.25$$

Der mittlere hydraulische Durchmesser des N-Form-Mischers beträgt

$$D' = 0.325 D$$

Somit ergibt sich für den Druckverlustparameter

$$k' = 15$$

Der Unterschied dieses Wertes zum gemessenen  $k$  von ungefähr 12% kann damit erklärt werden, dass die Stauwirkung der Lamellen jeweils am Eintritt eines neuen Elementes nicht berücksichtigt wurde.

## 7. Schlussfolgerungen

- Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass im laminaren Bereiche die Verweilzeitverteilung im B + L N-Form-Mischer weder von der Viskosität noch von der Durchflussgeschwindigkeit, sondern lediglich von der Länge des Mischers abhängig ist.
- Mit Hilfe des beschriebenen Modelles der Stromfäden kann das Verweilzeitverhalten im B + L N-Form-Mischer recht gut dargestellt werden. Dieses Modell könnte ausserdem als Grundlage für Untersuchungen der Mikrovermischung betrachtet werden.
- Es wurde eine äquivalente Bodensteinzahl  $\psi$  definiert, die ein Mass für die Rückmischung einer laminaren Strömung in einem Rohrreaktor mit Einbauten darstellt. Im vorliegenden Falle besteht wie zu erwarten war ein linearer Zusammenhang zwischen dieser Grösse und der Länge des Reaktors. Die äquivalente Bodensteinzahl für den N-Form-Mischer beträgt ungefähr  $\psi = 17$  für zehn Mischelemente.
- Mit Hilfe des oben erwähnten Modelles lässt sich auch der Druckabfall im N-Form-Mischer (mit einem Fehler von ca. 15%) berechnen. Eine Verbesserung dieser Genauigkeit wäre wahrscheinlich mit einem bedeutend grösseren Aufwand verbunden.

## 8. Symboltabelle

$B_0$	Bodensteinzahl	[-]
$c_e(t), c_a(t)$	Eingangs- bzw. Ausgangssignal der Messstrecke	[mol/m <sup>3</sup> ]
$D$	Innendurchmesser des Rohres	[m]

$D_{\text{eff}}$	Dispersionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /s]
$F$	Freie Querschnittfläche des Mischers	[m <sup>2</sup> ]
$F(t/\tau)$	Kumulative Verweilzeitverteilung	[-]
$f(t)$	Verweilzeitdichtefunktion	[s <sup>-1</sup> ]
$f$	Fanning friction factor	[-]
$k$	Druckverlustparameter	[-]
$L$	Länge der Messstrecke	[m]
$l$	Länge des Weges eines Flüssigkeitsteilchens durch ein Mischelement	[m]
$l_0$	Länge eines Mischelementes	[m]
$M_n$	n-tes statistisches Moment	[s <sup>n</sup> ]
$p$	Druck	[N/m <sup>2</sup> ]
Re	Reynoldszahl, bezogen auf D	[-]
$t$	Zeit	[s]
$U$	Benetzter Umfang der Querschnittfläche des N-Form-Mischers	[m]
$u$	Durchflussgeschwindigkeit	[m/s]
$\eta$	Dynamische Viskosität	[kg/ms]
$\mu$	Mittlere Verweilzeit (aus dem 1. stat. Moment)	[s]
$\rho$	Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\tau$	Mittlere Verweilzeit (aus Länge und Durchflussgeschwindigkeit)	[s]
$\varphi$	Vermischungsanteil der Laminarströmung	[-]
$\psi$	Äquivalente Bodensteinzahl	[-]

## 9. Literatur

- 1 S. J. Chen and A. R. Macdonald: Chem. Eng., 106 (March, 1973).
- 2 S. J. Chen: First Europ. Conf. on Mixing, D2-13 (September 1974).
- 3 W. Tauscher and P. Mathys: First Europ. Conf. on Mixing, D3-25 (September 1974).
- 4 K. H. Hartung und J. W. Hiby: Chem. Ing. Techn., 44 (1972) 1051.
- 5 W. L. Wilkinson and M. J. Cliff: Second Europ. Conf. on Mixing, A2-15 (March 1977).
- 6 G. K. Giger: Diss. ETH 5855 (1976).
- 7 Bran + Lübke: Datenblätter und Prospekte, N-Form-Mischer, 1973.
- 8 O. Levenspiel: Chemical Reaction Engineering, 2nd. ed., John Wiley + Sons, Inc., New York 1972.
- 9 O. Levenspiel and J. C. R. Turner: Chem. Eng. Sci. 25 (1970) 1605.
- 10 J. R. Bourne, G. K. Giger, W. Richarz und R. Riesen: Chem. Eng. J. 12 (1976) 159.
- 11 G. K. Giger, A. Greco und W. Richarz: Chemdata 77 (1977) 228.
- 12 G. K. Giger, A. Greco und W. Richarz: Computers in Chemical Engineering, 199 (1977).

## Polarographische Bestimmung von Kupfer, Blei, Zinn, Cadmium, Nickel, Zink, Eisen, Kobalt und Chrom in Abwasser



A. Heigl \*  
Amt für Umweltschutz und  
Wasserwirtschaft des Kantons  
Thurgau, Frauenfeld

### Zusammenfassung

Es werden Methoden zur polarographischen Bestimmung von Kupfer, Blei, Zinn, Cadmium, Nickel, Zink, Eisen, Kobalt und Chrom in Abwasser beschrieben. Das Ziel der Arbeit war, durch die Wahl geeigneter Grundelektrolyte und Messtechniken die simultane Bestimmung einer möglichst grossen Zahl der in der Eidgenössischen Verordnung über Abwassereinleitungen aufgeführten Metalle zu ermöglichen. Die Schwermetalle werden nach einem nasschemischen Aufschluss mit Schwefelsäure und Salpetersäure in drei verschiedenen Grundelektrolyten, teils mit der Wechselstrom-, teils mit der Differentialpuls-Technik, bestimmt. Muss

der Chrom-(VI)-Gehalt in Anwesenheit von Chrom(III) ermittelt werden, so ist vorher eine extractive Trennung durchzuführen. Die Bestimmungsgrenzen liegen 10- bis 20mal tiefer als die Grenzwerte für Abwassereinleitungen in Gewässer.

### 1. Geräte und Chemikalien

Alle Versuche wurden mit dem Polarecord E 506 und dem Polarographiestand E 505 der Firma *Metrohm AG*, CH-9100 Herisau, durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente die tropfende Quecksilberelektrode (Tropfzeit der Kapillare 6-7 Sekunden).

Alle Peakpotentiale sind gegen die Silber-Silberchlorid-elektrode gemessen. Plantin wurde als Gegenelektrode eingesetzt.

Neben üblicherweise vorhandenen Chemikalien werden folgende Lösungen gebraucht:

- Stammlösungen mit 100 und 1000 mg Metallion pro Liter, angesäuert mit Salzsäure auf etwa pH 1,5.

#### Ausnahmen:

- Die Chrom-(VI)-Stammlösung wird nicht angesäuert.
- Eisen-(II)-Stammlösung:  
0,498 g Eisen-(II)-sulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) werden in entsalztem Wasser gelöst und mit 1 ml Schwefelsäure konz. versetzt. Dazu wird eine Lösung von 0,91 g Sulfosalicylsäure in wenig entsalztem Wasser

\* A. Heigl, Amt für Umweltschutz und Wasserwirtschaft des Kantons Thurgau, Laboratorium, CH-8500 Frauenfeld

gegeben und auf 100 ml verdünnt. 1 ml enthält 1 mg Fe.

- Zinn-(IV)-Stammlösung:  
0,148 g Zinn-(IV)-chlorid ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) werden in entsalztem Wasser gelöst, mit 20 ml Oxalat-Elektrolyt I versetzt und auf 50 ml verdünnt. 1 ml enthält 1 mg Sn (IV). ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  liefert die Firma *Siegfried AG*, Zofingen).
- Ammoniak/Sulfosalicylat-Elektrolyt: 150 ml Ammoniak konz. werden mit entsalztem Wasser auf 500 ml verdünnt, mit 10,2 g Sulfosalicylsäure ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und 20 ml Phosphorsäure konz. versetzt und mit entsalztem Wasser auf 1000 ml verdünnt.
- 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung
- Oxalat-Elektrolyt I (gesättigte Lösung): 48 g Ammoniumoxalat [ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] und 24 g Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) werden in entsalztem Wasser heiss gelöst, mit 40 ml Salzsäure konz. versetzt und mit entsalztem Wasser auf 1000 ml verdünnt.
- Oxalat-Elektrolyt II: 60 g Ammoniumoxalat und 30 g Ammoniumchlorid werden mit 450 ml entsalztem Wasser und 50 ml Salzsäure konz. versetzt. Das Salz muss vor Gebrauch des Elektrolyten durch Erwärmen gelöst werden.
- Ammoniumacetat-Elektrolyt: Dieser enthält 20 ml Ammoniak konz. und 75 ml Essigsäure konz. pro 250 ml.
- Äthylendiamin ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ )
- Maximadämpfer: Povidone USP, 5%ige Lösung (Lieferant *GAF Switzerland AG*, Zug) oder Triton X-100.

## 2. Berechnung

Die quantitative Bestimmung erfolgt grundsätzlich durch die Zugabe von Metallsalzlösungen bekannten Gehaltes (Standard-Additionsmethode). Normalerweise wird 2- bis 3mal aufgestockt. Unter Berücksichtigung der dadurch entstehenden Verdünnung ergibt sich folgende Berechnungsformel:

$$\mu\text{g Metall im Einmass} = \frac{\mu\text{g Metall addiert} \cdot V_0 \cdot h_0}{(h_n \cdot V_n) - (h_{n-1} \cdot V_{n-1})}$$

$h_0$  = Peakhöhe vor der Standard-Zugabe

$h_n$  = Peakhöhe nach der n-ten Standard-Zugabe

$V_0$  = Volumen in der Polarographierzelle vor der Standard-Zugabe

$V_n$  = Volumen in der Polarographierzelle nach der n-ten Standard-Zugabe.

Die Konzentrationsberechnung erfolgt durch Mitteln der Werte und Umrechnung auf 1000 ml. Bei verhältnismässig kleinen Aufstockvolumina kann die Verdünnung vernachlässigt werden. Die Auswertung kann dann auch mittels Regressionsrechnung erfolgen. Die Blindwerte der verwendeten Chemikalien und des verwendeten entsalzten Wassers müssen ermittelt und allenfalls mitberücksichtigt werden.

## 3. Die polarographische Bestimmung von Nickel, Zink, Eisen, Kobalt, Kupfer, Blei, Zinn, Cadmium und Chrom

### 3.1 Vorbereitung der Probe

Da viele organische Verbindungen elektrochemisch aktiv sind, müssen Abwasserproben vor der polarographischen Analyse mineralisiert werden. Ebenfalls im negativen Spannungsbereich polarographisch bestimmbare Anionen wie Cyanid, Sulfid, Sulfit und Thiosulfat werden dabei eliminiert. Für Abwasserproben hat sich der nasschemische Aufschluss mit Schwefelsäure und Salpetersäure bewährt. Um Chromverlusten durch die Bildung von leichtflüchtigem Chromylchlorid ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , Kp 117°C) vorzubeugen, werden 50 ml Abwasserprobe mit einer Spatelspitze Natriumsulfit versetzt. Dadurch wird allfällig vorhandenes Chrom (VI) reduziert. Nach der Zugabe von je 1 ml Schwefelsäure und Salpetersäure wird die Probe in einem Kjeldahlkolben bis zum Auftreten weisser  $\text{SO}_3$ -Dämpfe eingeengt. Nun wird bei etwa 280°C tropfenweise Salpetersäure zugegeben und weiter erhitzt. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis der Aufschluss beendet ist. Überschüssige Salpetersäure ist vollständig abzurauchen. Zinn wird mit der Salpetersäure zum Zinn (IV) oxidiert.

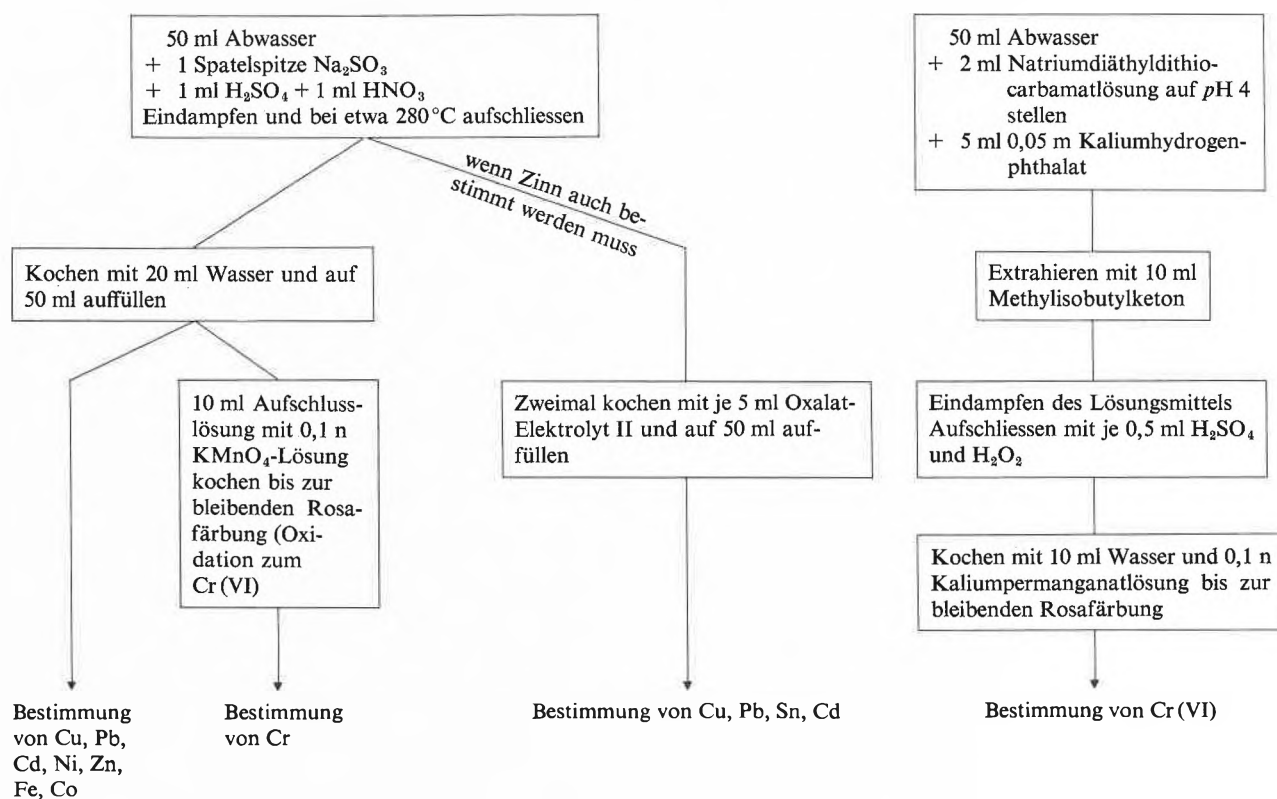
Nun hat sich gezeigt, dass in so aufgeschlossenen Proben unkontrollierbare Verluste an Eisen und Zinn auftreten. Dies liegt, wie viele Versuche ergaben, nicht an der polarographischen Bestimmung selber, sondern am nicht mehr Vorhandensein von reinen Metallionen (z. B. Hydroxide oder Oxihydrate).

Um das Eisen quantitativ bestimmen zu können, muss der erkaltete Aufschluss mit 20 ml entsalztem Wasser gekocht und auf etwa 10 ml eingedampft werden. Dann wird mit entsalztem Wasser in einem Messkolben auf 50 ml aufgefüllt. In 10 ml dieser Aufschlusslösung werden Nickel, Zink, Eisen, Kobalt und in weiteren 10 ml Kupfer, Blei und Cadmium bestimmt. Der Gesamtchromgehalt wird nach der Oxidation des Chroms zum Chrom (VI) bestimmt. Dazu werden 10 ml der Aufschlusslösung mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung gekocht.

Muss auch der Zinngehalt ermittelt werden, ist es notwendig, den erkalteten Aufschluss vor dem Auffüllen mit Wasser zweimal mit je 5 ml heissem Oxalat-Elektrolyt II zu kochen [5], noch vor dem Erkalten mit 20 ml entsalztem Wasser zu verdünnen und anschliessend in einem Messkolben auf 50 ml aufzufüllen. Mit Vorteil erfolgt dann neben der Zinnbestimmung auch die Kupfer-, Blei- und Cadmiumbestimmung in 20 ml dieser Aufschlusslösung (siehe Aufschlusschema Abb. 1).

Chrom (VI) kann in reinen Lösungen neben Chrom (III) polarographisch bestimmt werden. In Abwasser aber sind zu viele Störungen möglich. Ein eigentlicher Aufschluss kommt erst nach der Trennung der beiden Oxidationsstufen in Frage, weil sonst die Wertigkeiten

Abb. 1: Analysenweg für die polarographische Bestimmung von Nickel, Zink, Eisen, Kobalt, Kupfer, Blei, Zinn, Cadmium und Chrom



verändert würden. *Yaganisawa* und Mitarbeiter [4] trennen das Chrom(VI) durch Extraktion vom Chrom(III). Für die polarographische Chrom-(VI)-Bestimmung muss dann allerdings das Lösungsmittel eingedampft und der Komplex zerstört werden. 50 ml der Wasserprobe werden mit 2 ml 2%iger, wässriger Natriumdiäthylthiocarbamatlösung versetzt und mit 1 n Schwefelsäure auf pH 4 gebracht. Darauf werden 5 ml Phthalatpuffer pH 4 (10,21 g/l Kaliumhydrogenphthalat) und 10 ml Methylisobutylketon (MIBK) zugegeben, während 2 Minuten gut geschüttelt und anschliessend bis zur vollständigen Trennung der Schichten stehengelassen. Nach der Abtrennung der wässrigen Phase wird die organische Phase durch ein hydrophobisiertes Filter (Phasentrennfilter) in einen 100 ml Rundkolben filtriert. Scheidetrichter und Filter werden mit 5 ml MIBK nachgespült. Das Lösungsmittel wird mit Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit 10 ml entsalztem Wasser, 0,5 ml Schwefelsäure konz. und 0,5 ml Wasserstoffperoxid versetzt, eingedampft und während 10 Minuten bei etwa 300°C gehalten. Die abgekühlte Säure wird mit 10 ml entsalztem Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis eine schwache Rosafärbung bestehen bleibt (Aufschlussschema Abb. 1).

### 3.2 Wahl der zu verwendenden Grundelektrolyte

Bei der Wahl des geeigneten Grundelektrolyten sollte

der Vorteil, in einem Elektrolyten möglichst viele Metallionen bestimmen zu können, ausgenutzt werden. So werden manchmal in der Praxis ohne besonderen Arbeitsaufwand Schwermetalle gefunden, die nicht erwartet werden. Allerdings müssen die einzelnen Peakpotentiale genügend weit auseinanderliegen.

Die simultane Bestimmung von Nickel, Zink und Kobalt bildet eine erste Schwierigkeit. Bei dem von *Golimowski* und Mitarbeitern [1] vorgeschlagenen Ammoniak/Sulfosalicylat-Elektrolyt können wohl Nickel, Zink und Eisen sehr gut nebeneinander bestimmt werden, der Zinkpeak wird aber durch Kobalt erhöht (Abb. 2). Wird dem gleichen Elektrolyten Phosphorsäure zugesetzt, ist die Trennung der Kobalt- und Zinkpeaks so gut, dass das Zink neben der gleichen Menge Kobalt bestimmt werden kann. (Bei den geforderten Grenzwerten für die Einleitung in ein Gewässer ist das Zink-Kobaltverhältnis 4:1). Zudem ist die Empfindlichkeit für das Eisen etwa 1 1/2 mal besser als ohne Phosphorsäurezusatz (Abb. 3a und b). Da der Eisensulfosalicylatkomplex bei den vorliegenden Bedingungen nicht sofort gebildet wird, muss die Eisenstamm-lösung mit Sulfosalicylsäure angesetzt werden. Für die vollständige Bildung des Komplexes in der Probe genügen jedoch die 10 Minuten Entlüften. Eisen-(II)- und Eisen-(III)-Ionen ergeben gleiche Peakhöhen, da die 2. Eisenwelle erfasst wird. Kobalt kann neben Nickel und Zink nach der Zugabe von 0,2 ml einer alkoholischen Dimethylglyoximlösung störungsfrei bestimmt

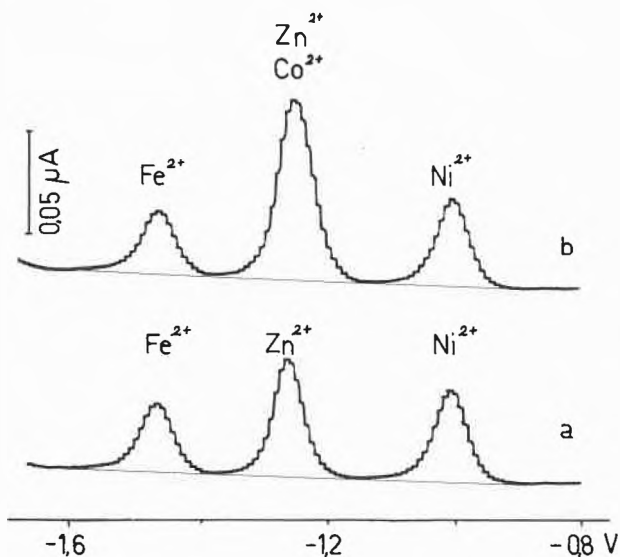


Abb. 2: Differentialpuls-Polarogramm von 10 ml einer Lösung mit 2,0 mg/l Ni(II), 2,0 mg/l Zn(II) und 2,0 mg/l Fe(II) in 10 ml Ammoniak/Sulfosalicylat-Elektrolyt ohne Phosphorsäure.

a) ohne Co(II)

b) mit 20 µg Co(II)

Spannungsänderungsgeschwindigkeit: 10 mV/s

Tropfzeit: 0,8 s

Pulsamplitude: -30 mV

Empfindlichkeit:  $2,5 \cdot 10^{-9}$  A/mm

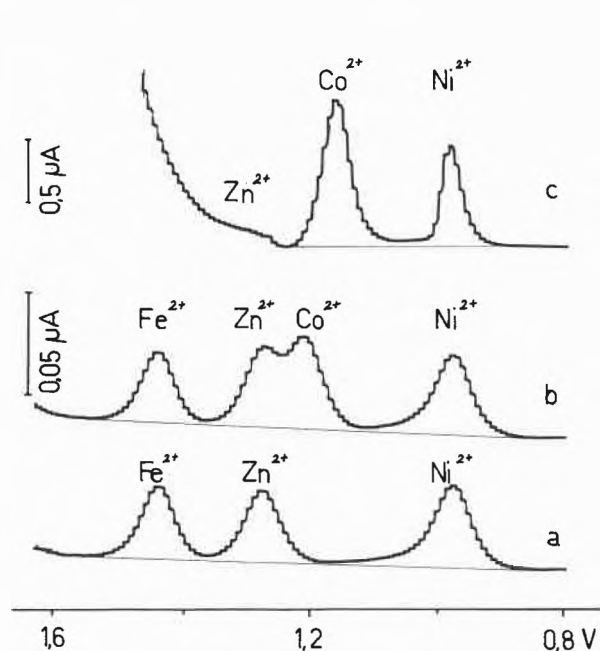


Abb. 3: Differentialpuls-Polarogramm von 10 ml einer Lösung mit 2,0 mg/l Ni(II), 2,0 mg/l Zn(II) und 2,0 mg/l Fe(II) in 10 ml Ammoniak/Sulfosalicylat-Elektrolyt mit Phosphorsäure (0,2 ml pro 20 ml).

a) ohne Co(II)

b) mit 20 µg Co(II)

c) nach Zugabe von 0,2 ml alkoholischer Dimethylglyoximlösung

Spannungsänderungsgeschwindigkeit: 10 mV/s

Tropfzeit: 0,8 s

Pulsamplitude: -30 mV

Empfindlichkeit: a) und b):  $2,5 \cdot 10^{-9}$  A/mm, c):  $4 \cdot 10^{-8}$  A/mm

werden. Dieser Zusatz wurde von *Abdullah* und Mitarbeitern [2] in einem Ammoniak/Ammoniumchlorid-Elektrolyten empfohlen und ist auch im Ammoniak/Sulfosalicylat-Elektrolyt anwendbar (Abb. 3c). Als einfachste Messtechnik für die Bestimmung von Nickel, Zink, Eisen und Kobalt hat sich die Differential-Puls-polarographie erwiesen.

Die polarographische Bestimmung von Kupfer und Cadmium kann grundsätzlich auch im Ammoniak/Sulfosalicylat-Elektrolyt erfolgen [7]. Die Peakpotentiale sind -0,17 und -0,40 Volt für Kupfer und -0,74 Volt für Cadmium. Dies ist für einzelne Aufgabenstellungen sehr wertvoll. Die Empfindlichkeit, vor allem im Hinblick auf die geforderten Grenzwerte in der Verordnung über Abwassereinleitungen, ist jedoch im salzsauren Oxalat-Elektrolyt wesentlich besser. Zudem ist darin die Bestimmung von Kupfer, Blei, Zinn und Cadmium nach der speziellen Vorbehandlung möglich. Ausgegangen wird von 10 ml Aufschlusslösung, die mit 10 ml Oxalat-Elektrolyt I gemischt werden oder, wenn Zinn quantitativ bestimmt werden soll, von 20 ml der schon salzsäure- und oxalathaltigen Lösung des besonderen Aufchlusses (Abb. 1). Bei Anwesenheit von Zinn hat sich die Wechselstrompolarographie besser bewährt als die Differential-Pulspolarographie (Abb. 4).

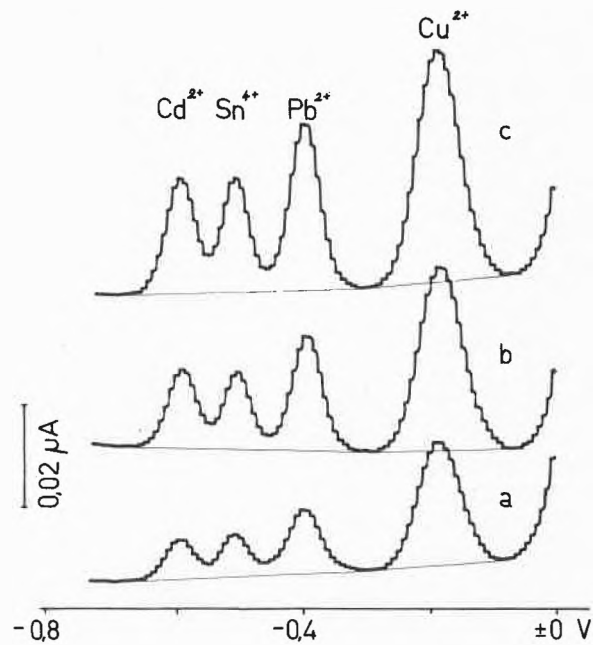


Abb. 4: Wechselstrom-Polarogramm von 10 ml einer Lösung mit 0,5 mg/l Cu(II), 0,5 mg/l Pb(II), 2,0 mg/l Sn(IV) und 0,2 mg/l Cd(II) in 10 ml Oxalat-Elektrolyt I (a).

b) und c): Wechselstrom-Polarogramme nach dem jeweiligen Aufstocken von 2,5 µg Cu(II), 5,0 µg Pb(II), 20 µg Sn(IV) und 2,0 µg Cd(II).

Spannungsänderungsgeschwindigkeit: 10 mV/s

Tropfzeit: 0,8 s

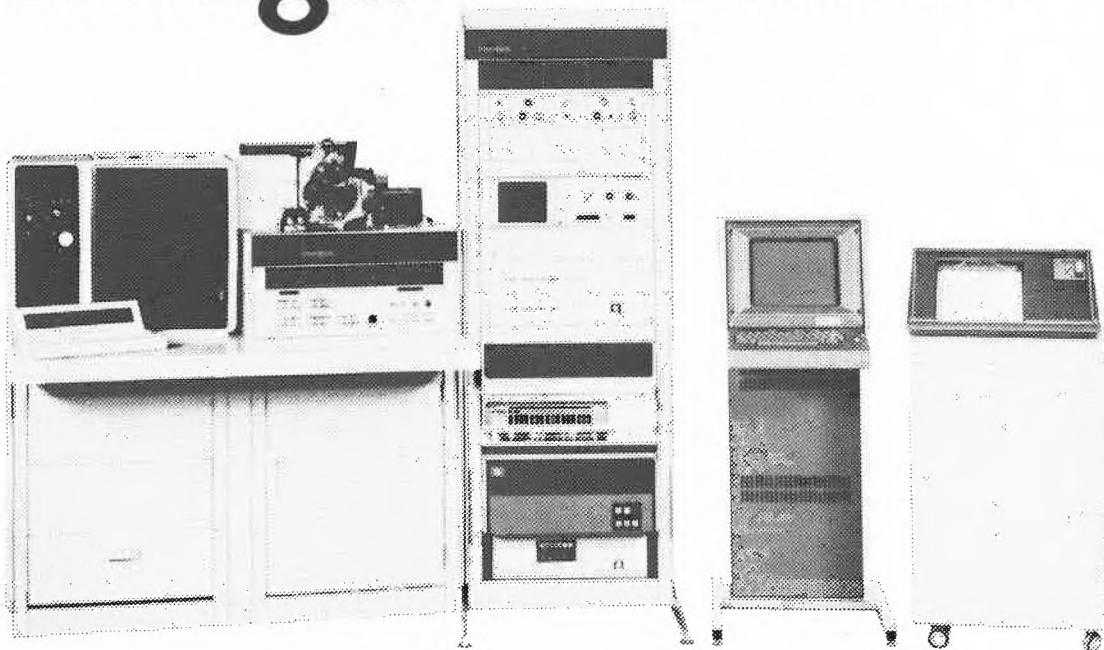
Wechselspannung: 15 mV

Phasenwinkel: -3,0°

Empfindlichkeit:  $10^{-9}$  A/mm

# finnigan\*

bietet Quadrupol GC/MS- und Datensysteme an,  
die Ihre Analysenprobleme lösen können.



Sie finden uns an der ILMAC in Halle 27, Stand Nr. 541.

Wir beraten Sie auch gerne ausführlich in unserem Anwendungslabor in Basel.  
Finnigan AG · 4002 Basel · Pfeffingerstrasse 41 · Telefon 061 34 80 08

Leserdienst 13

ILMAC 78, Stand 27.541

im Ausland auch MOHNO oder MONO genannt -

## MOINEAU

Exzenter-Schneckenpumpen



bietet grosse Vorteile:

- Höchst einfache Bauart
- sicher und verschleissfest
- für universellen Einsatz:

*Abfüllen, Dosieren, Ansaugen, Fördern von dünn- und dickflüssigen Produkten - bestens bewährt für Schlämme*

- günstige Lieferfristen
- Ersatzteile ab Lager

Verlangen Sie Prospekte, Beratung, TEL. Auskünfte: (021) 34 35 51 TELEX 24 249

MOINEAU-Pumpen für die Schweiz:

### SOCSTIL AG

1024 ECUBLENS/LAUSANNE

Leserdienst 14

ILMAC 78, Stand 24.334

COLLECTION FOSSILE  
Raritäten für Kenner und Liebhaber!

## FOSSILIEN ALS SCHMUCKSTÜCKE UND WANDDEKORATION!

Wandpaneelle aus dem 355 Millionen Jahre alten bunten Fossile-Kalkstein der Sahara - mit seltenen Fossilien von einzigartiger Makro-Schönheit - Wertobjekte mit steigendem Wert!  
Exklusiv in der Collection Fossile. Jedes Exemplar mit numerierter Expertise.

**Gratis-Bon**

Gegen diesen Gratis-Bon erhalten Sie zusätzliche Informationen und Belegunterlagen für die exklusiven Wandpaneelle der Collection Fossile

Name \_\_\_\_\_ Vorname \_\_\_\_\_  
Strasse \_\_\_\_\_ PLZ \_\_\_\_\_  
C.A. Schmitt & Co Möbel-Atelier 51 55 Salzwil



Leserdienst 15

Chimia A 83

– Dissolver für Labor und Betrieb  
bis 165 PS mit viskositätsabhän-  
giger Drehzahlautomatik

COLLETTE – Granulator-Mischer GRAL, 20 bis  
1200 Liter; Planetenmischer, 20 bis  
1200 Liter Vollinhalt

RICKERT – Dickstofflösemischer, Wandrührer,  
Wanddissolver

STILMAS – Superdestillationsanlagen nach  
dem Thermokompressionsprinzip  
«MASCARINI»  
Mehrstufen-Destillationsanlagen  
«PHARMASTILL»

KORUMA – Vielweckmühlen, Vakuument-  
lüfter  
Vakuum-Misch-, Dispergier- und  
Homogenisier-Anlagen  
Dosenöffnungs- und Entleerungs-  
maschinen

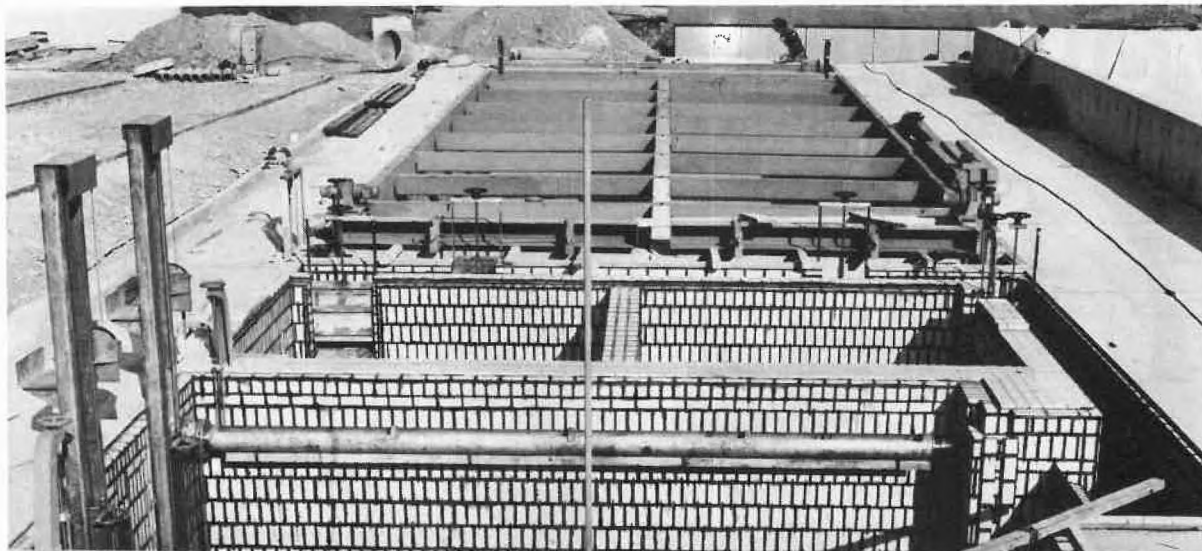


## R. Jutzi Ing.

Ingenieurbureau, 4104 Oberwil/Basel  
Telefon (061) 30 16 65, Telex 64 379

ILMAC 78, Halle 24, Stand 431

Leserdienst 16



Unser Bild zeigt den Lösungsmittelabscheider- und Neutralisationsteil  
sowie das Vorklärbecken der ARA Roche AG Sisseln.

Beratung, Lieferung und Ausführung der chemikalienbeständigen und  
flüssigkeitsdichten Auskleidung erfolgte durch das spezialisierte  
Fachunternehmen:



## PAUL WELKER AG

Säureschutz-Bau und Keramische Beläge  
4008 Basel, Telefon 061 34 19 34

Für die Bestimmung von Chrom(VI) verwendeten Crossum und Mueller [3] einen Ammoniumacetat-Elektrolyt, dem zur besseren Trennung des Kupfer- und Chrompeaks Äthylendiamin zugesetzt wird. Da die mit Kaliumpermanganat gekochte Aufschlusslösung sauer ist, muss der pH-Wert auf 6,8–7,0 gestellt werden. Dazu darf aber kein Ammoniak, sondern es muss Natronlauge verwendet werden. Wenn der Ammoniakgehalt grösser ist als in dem zu verwendenden Elektrolyten, treten grössere, unkontrollierbare Bestimmungsfehler auf. Für Konzentrationen über 1 mg Chrom/l muss mit der Wechselstrompolarographie gearbeitet werden. Mit der Differential-Pulstechnik besteht über dieser Konzentration keine lineare Abhängigkeit zwischen Peakhöhe und Chromgehalt mehr (Abb. 5).

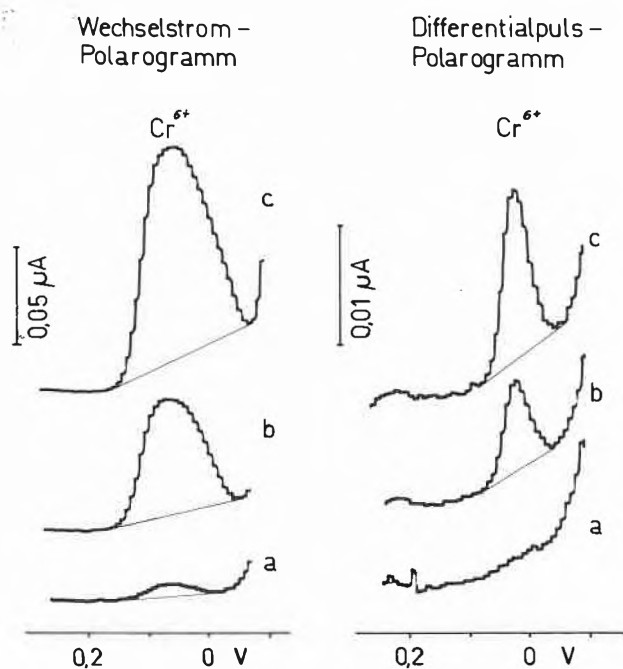


Abb. 5: Polarogramme von Cr(VI)  
 Differentialpuls-Polarogramme von 20 ml entsalztem Wasser, 0,5 ml Ammoniumacetat-Elektrolyt und 0,01 ml Äthylendiamin, eingestellt mit NaOH auf pH 7,0.  
 a) ohne Cr(VI)  
 b) und c) aufgestockt mit je 1,0 µg Cr(VI)  
 Spannungsänderungsgeschwindigkeit: 10 mV/s  
 Tropfzeit: 0,8 s  
 Pulsamplitude: - 30 mV  
 Empfindlichkeit:  $4 \cdot 10^{-10}$  A/mm  
 Wechselstrom-Polarogramme von 20 ml entsalztem Wasser, 0,5 ml Ammoniumacetat-Elektrolyt und 0,01 ml Äthylendiamin, eingestellt mit NaOH auf pH 7,0.  
 a) mit 2,0 µg Cr(VI)  
 b) und c) aufgestockt mit je 20 µg Cr(VI)  
 Spannungsänderungsgeschwindigkeit: 10 mV/s  
 Tropfzeit: 0,8 s  
 Wechsellspannung: 15 mV  
 Phasenwinkel:  $2,0^\circ$   
 Empfindlichkeit:  $2,5 \cdot 10^{-9}$  A/mm

### 3.3 Aufnahme der Polarogramme Nickel, Zink, Eisen und Kobalt

10 ml der mit entsalztem Wasser gekochten und auf 50 ml aufgefüllten Aufschlusslösung werden in der Polarographierzelle mit 10 ml Ammoniak/Sulfosalicylat-Elektrolyt und 20 µl Povidonlösung (oder Triton X-100) vermischt. Nach dem Entlüften mit Stickstoff während etwa 10 Minuten wird ein Differentialpuls-Polarogramm aufgenommen:

Arbeitselektrode: Tropfende Quecksilberelektrode  
 Spannungsbereich: - 0,8 bis - 1,6 V  
 Spannungsänderungsgeschwindigkeit: 10 m V/s  
 Tropfzeit: 0,8 s  
 Pulsamplitude: - 30 mV  
 Empfindlichkeit: Größenordnung  $10^{-9}$  A/mm  
 Peakpotentiale: Ni(II): - 1,00 V, Zn(II): - 1,28 V, Fe(II): - 1,44 V (Fe(III) wird miterfasst, Co(II): - 1,20 V (wird nach Zusatz von Dimethylglyoxim bestimmt)

Im Anschluss an die Bestimmung von Nickel, Zink und Eisen werden der gleichen Mischung 0,2 ml alkoholische Dimethylglyoximlösung zugesetzt, durch Einleiten von Stickstoff kurz vermischt und ein Differentialpuls-Polarogramm aufgenommen.

Spannungsbereich: - 1,0 bis - 1,4 V  
 Empfindlichkeit: Größenordnung  $10^{-8}$  A/mm  
 Übrige Einstellungen wie bei Nickel, Zink, Eisen  
 Peakpotential: Co(II): - 1,15 V

### Kupfer, Blei, Cadmium und Zinn

10 ml der mit entsalztem Wasser gekochten und auf 50 ml aufgefüllten Aufschlusslösung werden in der Polarographierzelle mit 10 ml Oxalat-Elektrolyt I gemischt. Wenn Zinn auch bestimmt werden soll, müssen 20 ml der zweimal mit je 5 ml heissem Oxalat-Elektrolyt II gekochten und mit entsalztem Wasser auf 50 ml aufgefüllten Aufschlusslösung verwendet werden. Nach dem Entlüften mit Stickstoff während etwa 10 Minuten wird ein Wechselstrom-Polarogramm aufgenommen:

Arbeitselektrode: Tropfende Quecksilberelektrode  
 Spannungsbereich: 0 bis - 0,8 V  
 Spannungsänderungsgeschwindigkeit: 10 mV/s  
 Tropfzeit: 0,8 s  
 AC-Amplitude: 10 mV, Phasenwinkel  $\approx 0^\circ$   
 Empfindlichkeit: Größenordnung  $10^{-9}$  A/mm  
 Peakpotentiale: Cu(II): - 0,18 V, Pb(II): - 0,39 V, Sn(IV): - 0,47 V, Cd(II): - 0,60 V

### Gesamtchrom und Chrom(VI)

Für die Bestimmung des Gesamtchromgehaltes werden die mit Kaliumpermanganatlösung gekochten 10 ml Aufschlusslösung, für die Bestimmung des Chrom-(VI)-Gehaltes die entsprechend behandelte Extraktionslösung in die Polarographierzelle gegeben und der Kolben mit 10 ml entsalztem Wasser nachgespült. Dazu werden 0,5 ml Ammoniumacetat-Elektrolyt und 0,01 ml Äthylendiamin gegeben. Anschliessend wird der pH-Wert der Mischung mit Natronlauge auf 6,8 bis 7,0 eingestellt. Nach dem Entlüften mit Stickstoff während etwa 10 Minuten wird für Konzentrationen

von 0 bis 1 mg Chrom/l ein Differentialpuls-polarogramm oder für Konzentrationen von 0–10 mg Chrom/l ein Wechselstrompolarogramm aufgenommen.

Arbeitselektrode: Tropfende Quecksilberelektrode

Spannungsbereich: + 0,10 bis - 0,30 V

Spannungsänderungsgeschwindigkeit: 10 mV/s

Tropfzeit: 0,8 s

Empfindlichkeit: Grössenordnung  $10^{-9}$  A/mm

Wechselstrompolarogramm:

AC-Amplitude: 15 mV

Phasenwinkel:  $\approx 0^\circ$

Peakpotential: Cr(VI): - 0,08 V

Differentialpuls-Polarogramm:

Pulsamplitude: - 30 mV

Peakpotential: Cr(VI): - 0,05 V

Tabelle 1: Bestimmungsgrenzen bei der polarographischen Bestimmung von Nickel, Zink, Eisen, Kobalt, Kupfer, Blei, Zinn, Cadmium und Chrom im Vergleich zu den Anforderungen an Einleitungen in ein Gewässer bzw. in eine öffentliche Kanalisation

	Bestimmungsgrenzen mit den beschriebenen Methoden [mg/l]	Anforderungen an Einleitungen	
		in ein Gewässer [mg/l]	in eine öffentliche Kanalisation [mg/l]
Nickel	0.1	2.0	2.0
Zink	0.1	2.0	2.0
Eisen	0.1	2.0	20
Kobalt	0.03	0.50	0.50
Kupfer	0.02	0.50	1.0
Blei	0.05	0.50	0.50
Zinn	0.1	2.0	2.0
Cadmium	0.02	0.10	0.10
Chrom (III)	0.04 *	2.0	2.0
Chrom (VI)	0.01	0.10	0.50

\* Gesamtchrom

### 3.4 Bestimmungsgrenzen und Ergebnisse

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die in der Eidg. Verordnung über Abwassereinleitungen geforderten Grenzwerte und die mit den beschriebenen Methoden erreichbaren Bestimmungsgrenzen. Zur Kontrolle der Methoden wurde ein synthetisches Abwasser mit Schwermetallgehalten entsprechend Kolonne II im Anhang der Verordnung, 10 g/l Kochsalz und 0,5 g/l AeDTE-Na 10mal aufgeschlossen und die Konzentrationen nach zweimaligem Aufstocken mit Standardlösungen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Diese Resultate zeigen, dass die modernen polarographischen Methoden für die routinemässige Schwermetallbestimmung in Abwasser eingesetzt werden können. Die Anwendung der Polarographie ist vor allem dann zu empfehlen, wenn verhältnismässig kleine Probenreihen anfallen und in den Proben viele verschiedene Metalle bestimmt werden müssen.

### Literaturverzeichnis

- 1 Golimowski, J. and S. Rubel: Polarographic methods of galvanic wastes analysis, Determination of Cu, Ni, Zn, Fe, Pb, Cd, Chem. Analit. (Warsaw) 19 (1974) 1155–1166.
- 2 Abdullah, M.I. and L.G. Royle: The determination of Cu, Pb, Cd, Ni, Zn and Co in natural waters by pulse polarography, Anal. Chim. Acta 58 (1972) 283–288.
- 3 Crosnum, S.T. and T.R. Mueller: The determination of chromium (VI) in natural waters by differential pulse polarography. Anal. Chim. Acta 75 (1975) 199–205.
- 4 Yaganisawa, M., M. Suzuki and T. Takeuchi: Atomic absorption spectrometry of traces of tri- and hexavalent chromium. Microchimica Acta (Wien) 1973, 475–480.
- 5 Markland, J. and F.C. Shenton: Polarographic determination of tin in foods. Analyst, 82 (1957) 43–45.
- 6 Schweizerische Verordnung über Abwassereinleitungen vom 8. Dezember 1975.
- 7 Methrohm Application-Bulletin Nr. 113 und Nr. 114.

Tabelle 2: Polarographische Schwermetallbestimmung in einem synthetischen Abwasser nach 10 einzelnen Aufschlüssen. Zusammensetzung der Probe: Schwermetallgehalte gemäss Tabelle, 10 g/l Natriumchlorid und 0,5 g/l AeDTE-Na-Salz.

Metall	Ni [mg/l]	Zn [mg/l]	Fe [mg/l]	Co [mg/l]	Cu [mg/l]	Pb [mg/l]	Sn [mg/l]	Cd [mg/l]	Cr [mg/l]
Gefunden:									
Aufschluss 1	2.06	1.98	1.98	0.51	0.50	0.49	2.09	0.11	1.95
Aufschluss 2	1.96	2.21	1.99	0.53	0.48	0.49	1.99	0.10	2.13
Aufschluss 3	2.05	2.18	1.96	0.51	0.49	0.46	2.00	0.10	2.12
Aufschluss 4	1.98	1.97	1.85	0.47	0.51	0.52	1.93	0.11	2.11
Aufschluss 5	1.98	2.01	1.97	0.50	0.52	0.48	1.92	0.09	1.87
Aufschluss 6	2.08	1.99	1.91	0.47	0.47	0.49	2.08	0.10	2.00
Aufschluss 7	2.00	2.10	2.00	0.53	0.49	0.51	2.06	0.10	2.13
Aufschluss 8	2.02	2.03	1.96	0.48	0.56	0.50	2.17	0.10	2.01
Aufschluss 9	1.98	2.11	1.96	0.52	0.44	0.49	2.12	0.10	2.04
Aufschluss 10	2.24	2.18	2.04	0.48	0.50	0.51	1.99	0.09	2.08
Mittelwert und Standardabweichung	2.04 $\pm 0.08$	2.08 $\pm 0.09$	1.96 $\pm 0.05$	0.50 $\pm 0.02$	0.50 $\pm 0.03$	0.49 $\pm 0.02$	2.04 $\pm 0.08$	0.10 $\pm 0.007$	2.04 $\pm 0.09$
Sollwert	2.00	2.00	2.00	0.50	0.50	0.50	2.00	0.10	2.00

## Ein elektrochemischer Detektor für die Durchflussanalytik



P. Gilgen

Metrohm AG, Herisau, Schweiz



P. Rach \*

### Abstract

All electroanalytical methods based on material turnover at current-loaded electrodes—such as polarography, voltammetry, amperometry—are distinguished by high sensitivity, high selectivity and low investments. They are widely used for single- and multi-element determinations in trace and ultra-trace analysis.

In the past years flow-through techniques have become more and more important, especially as high-performance liquid chromatography (HPLC). Up to now, electro-chemical procedures were rarely used as detection method, mainly because detector devices with easy handling weren't available commercially.

In this article a new micro-flow-through cell and the related current measuring instrument are described, both fulfilling all conditions necessary for successful electrochemical detection in reverse-phase and ion-exchange HPLC with polar solvents.

### 1. Grundlagen

In der HPLC ist in jüngerer Zeit ein neuartiges, vielversprechendes Nachweisgerät aufgetaucht: der elektrochemische Detektor. Seine Arbeitsprinzipien sind von denen der «klassischen» HPLC-Detektoren verschieden; sind es doch nicht Photonenübergänge, sondern Elektronenaustauschreaktionen zwischen einer Substanz und einer Elektrode in einer Lösung, die für den qualitativen und quantitativen Nachweis herangezogen werden. Die elektrochemischen Grundlagen sind vergleichsweise einfach und sollen hier kurz aufgezeigt werden.

In der Polarographie und Voltam(pero)metrie wird eine zeitlich monoton ändernde, evtl. modulierte Gleichspannung an eine Elektrode angelegt; in der Amperometrie wird die Elektrode mit einer zeitlich konstanten Spannung polarisiert. Die Elektrode taucht in eine geeignete Lösung mit den zu untersuchenden Substanzen ein. Bei allen Methoden wird der durch die angelegte Spannung hervorgerufene elektrische Strom gemessen. Ist die betrachtete Elektrode eine klassische tropfende Quecksilberelektrode, dann spricht man von

Polarographie; im Falle anderer Elektroden – meist stationäre Quecksilbertropfen-, Edelmetall- und Kohlelektroden – spricht man von Voltammetrie.

Die an dieser Elektrode stattfindenden Elektronenaustauschvorgänge (Redoxreaktionen) der betrachteten Substanz (Depolarisator) lassen sich durch die Peters-Gleichung beschreiben:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1)$$

$E$	Elektrodenpotential
$E_0$	Standard-Redoxpotential
$R$	allgemeine Gaskonstante
$T$	thermodynamische Temperatur
$n$	Zahl der ausgetauschten Elektronen
$F$	Faraday-Konstante
$\ln$	natürlicher Logarithmus
$a_{\text{Ox}}$	Aktivität der oxidierten Form des Depolarisators
$a_{\text{Red}}$	Aktivität der reduzierten Form des Depolarisators

Die in der Grenzschicht zwischen der Elektrodenoberfläche und der Elektrolytlösung ablaufenden Redoxreaktionen sind bei anorganischen (Metall)Ionen verhältnismässig einfach. Bei organischen Molekülen können sie ziemlich komplex und zudem stark vom Reaktionsmilieu abhängig sein (z. B. davon, wie verfügbar Protonen sind). Immer aber muss bei organischen Depolarisatoren eine reduzierbare oder oxidierbare, konstitutionell und evtl. sterisch ausgezeichnete Gruppe im Molekül vorhanden sein.

Die folgende Tabelle 1 enthält ausgewählte anorganische und organische Substanzen sowie die bei deren Analyse zu wählende Elektronenaustauschrichtung.

Bei den polarographischen und voltammetrischen Verfahren wird das Potential  $E$  der eigentlichen Messelektrode (Arbeitselektrode), bezogen auf eine stabile Referenz, elektronisch vorgegeben. Der kleinen Ströme im pA-/nA-Bereich wegen geschieht das potentiostatisch, nach dem 3-Elektroden-Prinzip, d. h. mit Arbeitselektrode, stromaufnehmender Hilfselektrode und stromfreier Bezugslektrode. Gemäss Gleichung (1) ändert sich mit der zeitlich ändernden Spannung (voltage sweep) auch das analytisch interessierende Aktivitätsverhältnis von oxidiert zu reduzierter Form des Depolarisators. Der entsprechende Elektronenaustausch zeigt sich makroskopisch als veränderlicher elektrischer Strom. Bei den amperometrischen Verfahren ist der beobachtete elektrische Strom jenem Aktivitätsverhältnis proportional, das sich dem jeweils vorgegebenen Elektrodenpotential  $E$ , bei reversibler Elektrodenreaktion wiederum gemäss Gleichung (1), einstellt.

Die Analysendaten sind somit:

- (Gleich)Spannungswerte
- Stufen- oder peakförmige Stromsignale, je nach evtl. Spannungsmodulation

Abb. 1 zeigt schematisch diese Verhältnisse.

\* P. Gilgen, Dr. P. Rach, Metrohm AG, Elektronische Messgeräte für die Chemie, CH-9100 Herisau, Schweiz

Tabelle 1: Ausgewählte Beispiele anorganischer und organischer Depolarisatoren

Depolarisator			
Anorganisch		Organisch	
Bestimmbar mittels		Bestimmbar mittels	
Reduktion	Oxidation	Reduktion	Oxidation
Schwermetalle (z. B. Cadmium, Quecksilber, Blei, Kobalt usw.)	Halogenide (z. B. Chlorid)	Chinone Peroxide N-haltige Verbindungen (z. B. Nitro-, Nitroso-, Azo- usw.) Heterozyklen (z. B. Furazolidon) Metallorganische Verbindungen (z. B. Tri-Butyl-Zinnoxid)	Aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Polyacene, Acine) Aliphatische sekundäre und tertiäre Amine Aromatische Amine (z. B. Diphenylamine, Benzidine) Aromatische Hydroxy- Verbindungen (z. B. Phenole, Katechole) Heterozyklen (z. B. Purine, Vitamin C)

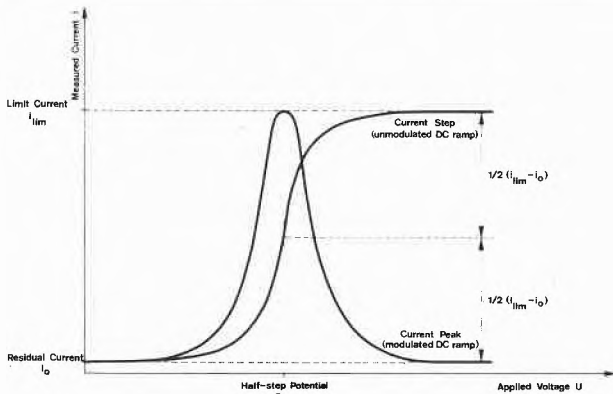


Abb. 1: Vereinfachte Darstellung der Spannungs-/Stromkurve in der Polarographie und Voltammetrie

Die Menge des an der Arbeitselektrode pro Zeiteinheit umgesetzten Depolarisators bestimmt die Grösse des elektrischen Stromes. Der Stofftransport dieser Menge aus der Tiefe des Elektrolytraumes an die aktive Elektrodenfläche heran ist vor allem durch die Depolarisatorkonzentration begrenzt; in den Durchflussverfahren zudem durch das Strömen des Mediums, in der Polarographie in stationären Lösungen durch die Diffusion und in der Voltammetrie z. B. mit rotierenden Elektroden durch die Konvektion.

Die Auswertung des Spannungs-/Stromsignals ergibt 2 Kennwerte (vergleiche Abb. 1):

- Spannung:  
Halbstufenpotential  $E_{1/2}$   
→ korreliert mit der Art (Qualität) des Depolarisators
- Strom:  
um  $i_0$  korrigierter Grenzstrom  $i_{lim}$   
→ korreliert mit der Menge (Quantität) des Depolarisators

Die Lösung mit den zu bestimmenden Substanzen, in der Durchflussanalytik z. B. der Eluentenstrom (polares Lösungsmittel), muss eine minimale elektrische Leitfähigkeit aufweisen; evtl. muss ein Inertelektrolyt zugesetzt werden.

## 2. Detektorzelle

### 2.1. Ausführung

Die von Metrohm entwickelte elektrochemische Detektorzelle EA 1096 ist aus PCTFE (Kel-F®) oder aus PMMA (Plexiglas®) gefertigt. Die Flüssigkeitsanschlüsse weisen die in der Chromatographie üblichen Abmessungen auf; das Anschluss-Totvolumen ist minimal. Der von einer (HP)LC-Trennsäule herkommende Eluentenstrom mit den zu detektierenden Spezies trifft senkrecht auf die etwa 20 mm<sup>2</sup> grosse elektrochemisch aktive Stirnseite der Arbeitselektrode auf (wall-jet-

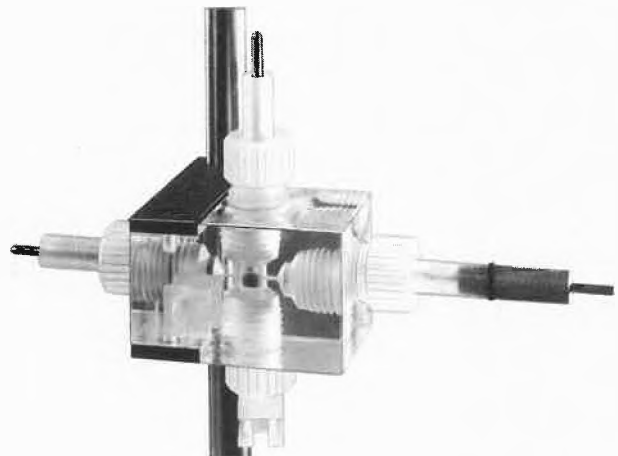


Abb. 2: Detektorzelle EA 1096 mit eingesetzter Hilfs-, Arbeits- und Bezugselektrode

Prinzip). Der Eluentenstrom fliesst in einer dünnen Flüssigkeitsschicht von 0,1 mm radial über diese Fläche weg. Das Zellenvolumen wurde, weil es via Probenverdünnung das Nachweis- und Bestimmungsvermögen des Detektors bestimmt, extrem niedrig gehalten: das vor der Arbeitselektrode liegende geometrische Zellenvolumen beträgt nur 2 µl.

Die Hilfs- und die Bezugselektrode werden ausserhalb des eigentlichen Flüssigkeitsstromes in den Zellkörper eingesetzt, beide sind durch Kanäle elektrolytisch mit jenem verbunden. Die gesamte Anordnung ermöglicht es, Eluentenströme mit Grundelektrolytkonzentrationen von bloss 0,01 mol/l zu benutzen; erfahrungsgemäss stören derart geringe Elektrolytkonzentrationen das Trennvermögen chromatographischer Säulen nicht.

In der Detektorzelle kann ein Druck bis etwa 2 bar aufgebaut werden, genügend hoch somit, um das Entgasen des Eluenten in der Zelle auch bei sehr hohen HPLC-Drücken sicher zu verhindern.

Das analytisch wirksame Zellenvolumen (response volume) ist grösser als das geometrische und ist zudem von der Durchflussgeschwindigkeit des Eluentenstromes abhängig. Bei der Detektorzelle EA 1096 wurde mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 1 ml/min ein wirksames Zellenvolumen von 5 µl ermittelt. Bei anderen Durchflussgeschwindigkeiten ist dieses response volume etwas grösser.

2.2. Allgemeines elektrochemisches Verhalten

Der nutzbare Spannungsbereich – und damit die analytische Anwendungsbreite – ist davon abhängig, mit welchen Arbeitselektrodenmaterialien, in welchen Eluenten und mit welcher Empfindlichkeitseinstellung des zugehörigen, meist amperometrisch betriebenen Strommessgerätes E 611 (siehe unten) gearbeitet wird. Die glasartige Kohle (glassy carbon) ist jenes Elektro-

denmaterial, das sich für die Detektion organischer Verbindungen und anorganischer Ionen (Schwermetalle) bestens bewährt hat. Diese Kohle weist eine erwünscht hohe Wasserstoffüberspannung auf und ist auch in anderer Hinsicht den herkömmlichen Edelmetallen überlegen. Reduktionen können bis etwa -900 mV, Oxidationen bis gegen +1400 mV (je vs. Ag/AgCl/KCl 3 mol/l) durchgeführt werden: ein aussergewöhnlich grosser Spannungsbereich, der sich in entsprechend grosser Detektionsbreite niederschlägt.

2.3. Allgemeines hydrodynamisches Verhalten

Die analytisch bedeutsame Information ist der an der Arbeitselektrode fliessende elektrische Strom, der vom Stoffumsatz bestimmt wird. Dieser seinerseits ist abhängig von der Depolarisatorkonzentration, der Durchflussgeschwindigkeit des Eluenten und der coulometrischen Stromausbeute (vergleiche die Abb. 4).

Voltage-/Residual Current Curve of a GCE in CH<sub>3</sub>COOH 1 mol/l (Baseline in Anodic Potential Range)

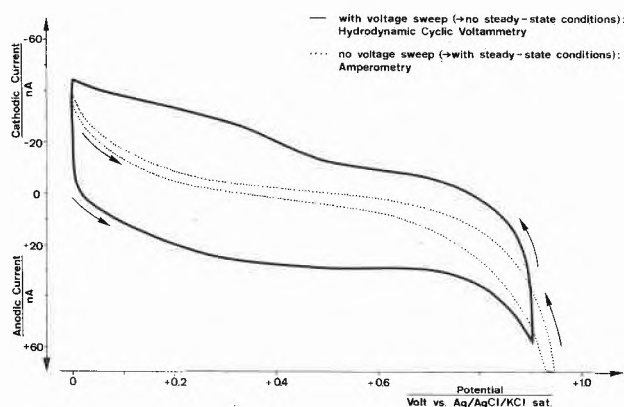


Abb. 3: Grundstrom einer Glassy-Carbon-Elektrode im anodischen Spannungsbereich: einmal «statisch» (Amperometrie) und einmal «dynamisch» (zyklische Voltammetrie) gemessen

Oxidation of Fe<sup>2+</sup> at an EA 286/1 GCE: Amperometric Detection at +0.8V (vs. Ag/AgCl/KCl sat.) of 20 µl K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 50mg/l in KNO<sub>3</sub> 0.05 mol/l

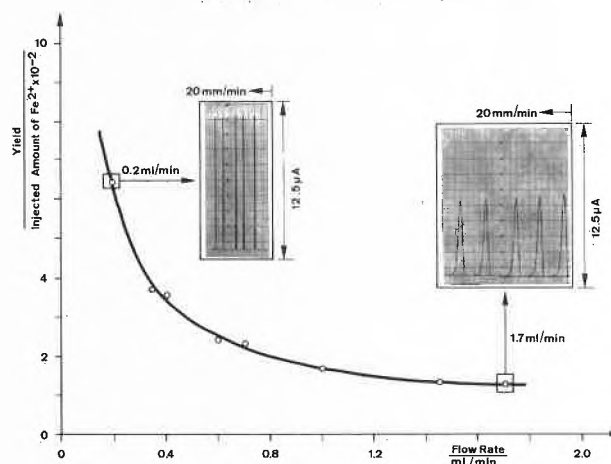


Abb. 4: Zusammenhang zwischen der Durchflussgeschwindigkeit des Eluenten und der coulometrischen Stromausbeute

Im allgemeinen wird die Durchflussgeschwindigkeit des Eluentenstromes etwa 0,2...2 ml betragen. In diesen Strom werden üblicherweise etwa 10...100 µl Probenlösung eingebracht, entweder mit einer Mikroliterspritze oder mit einem Schlaufeninjektor. Beide Eingabesysteme erzeugen hydrodynamische Störungen, wie sie zudem auch durch Turbulenzen in den Leitungen verursacht werden. In der Detektorzelle kommt es deshalb zu einer Volumenvergrösserung der Probe (die eingebrachte Flüssigkeitszone wird «verschmiert»), d. h. zu einer Verdünnung. In der HPLC kann mit einem Verdünnungsfaktor von etwa 10...20 gerechnet werden.

2.4. Wiederholbarkeit

Die Wiederholbarkeit der elektrochemischen Detektion in der Durchflussanalytik wird hauptsächlich durch den

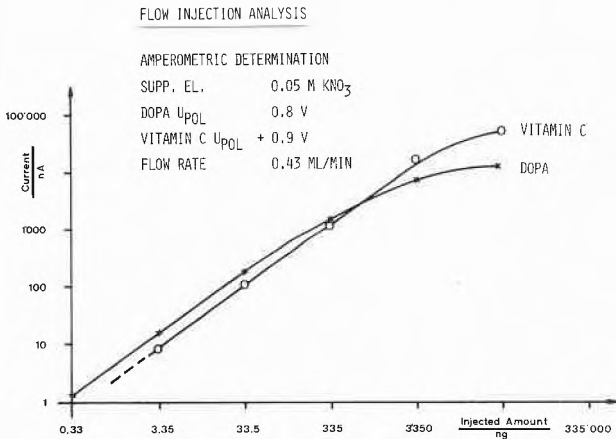


Abb. 5: Eichgeraden (in absoluten Mengen) für L-Dopamin und Vitamin C

Zustand der elektrochemisch aktiven Elektrodenoberfläche, sowie durch die Konstanz von Durchflussrate, Temperatur und Druck bestimmt. Der Elektronenaustausch zwischen Depolarisator und Elektrode an der Elektrodenoberfläche kann diese in ihren elektrochemischen Eigenschaften verändern. Bis zu Depolarisator-konzentrationen von etwa 10...20 ng pro Mikroliter eingespritzte Probenlösung sind diese Veränderungen (Bedeckungen, filmings) kaum störend und können zudem durch einfachste manuelle Politur der Elektrode in genügendem Masse wieder rückgängig gemacht werden. Wird für ausreichende Konstanz von Durchflussrate, Temperatur und Druck des Eluentenstromes gesorgt, dann liegt der Wiederholfehler bei etwa  $10^{-2}$  (vergleiche die Abb. 6).

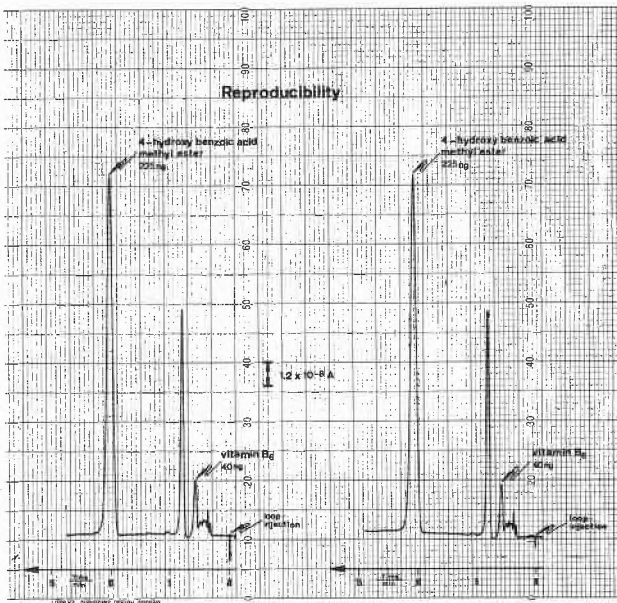


Abb. 6: Die Wiederholbarkeit der elektrochemischen Detektion einer HPLC-Multivitaminpräparat-Analyse

2.5. Empfindlichkeit

Die Bestimmungs- und Nachweisgrenze eines jeden Messsystems hängt vom erzielbaren Signal-/ Rauschver-

hältnis in extremen Empfindlichkeitsgebieten ab. Bei der Detektorzelle EA 1096 in Verbindung mit dem VA-Detector E 611 heisst das: die Limiten werden gesetzt durch den erzielbaren Stoffumsatz (coulometrische Ausbeute) und den hinzunehmenden Grundstrom. Die coulometrische Stromausbeute in einer Dünnschichtzelle hängt unter anderem ab von der wirksamen Konzentration und dem Diffusionskoeffizienten des Depolarisators in der Dünnschicht (geometrisches Zellenvolumen), von der Grösse der Elektrodenoberfläche und von der Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit. Die Abhängigkeit ist komplex und konnte bis heute mathematisch nicht exakt beschrieben werden. Der elektrische Grundstrom (das «Rauschsignal») hängt unter anderem ab von Betrag, Vorzeichen und Zeitdauer der an der Arbeitselektrode anliegenden Gleichspannung, von Druckschwankungen im Eluentenstrom, von Verunreinigungen in den Lösungen und auf der Elektrodenoberfläche. Die elektronisch im Strommessgerät E 611 erzeugten Störströme sind, verglichen mit all diesen Einflüssen, vernachlässigbar klein. Aus der Andeutung dieser komplexen Zusammenhänge geht hervor, dass die Bestimmungs- und Nachweisgrenze kaum allgemeingültig, sondern wirklich relevant nur für spezifizierte Systeme angegeben werden kann. Aus allen vorliegenden Erfahrungen und Veröffentlichungen über die elektrochemische Detektorzelle geht aber hervor, dass Substanzmengen oft bis hinab zu wenigen Picogramm ( $10^{-12}$  g) detektiert werden können.

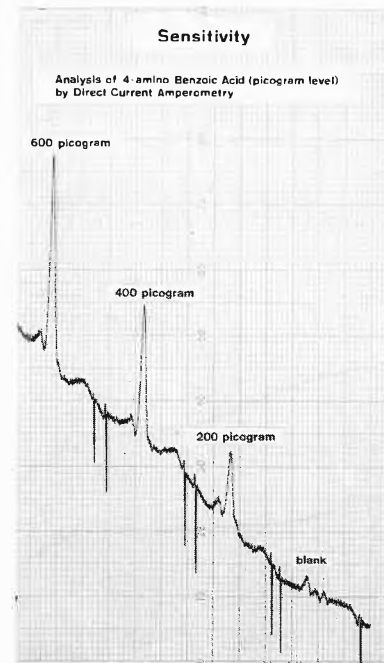


Abb. 7: Registriertes Stromsignal bei der elektrochemischen Detektion von 4-Amino-Benzoessäure anschliessend an eine Reverse-Phase-Trennsäule in der Nähe der Bestimmungsgrenze

# Elektrochemie total: Das Voltammetrie-System\* von Metrohm

Ein Kombinationsbeispiel aus dem grossen «Geräte-Baukasten»: Polarecord E 506, VA-Controller E 608, VA-Doppelstand E 607, Dosifix E 542/4 und 2 Multi-Dosimat E 535 für die (Invers)Voltammetrie in vollautomatisierter Durchführung inkl. Analysenwiederholungen und Aufstockungen.



## Methoden

Elektrochemische Detektion für alle Durchflusstechniken, Differential-Pulspolarographie, vollautomatisierte (Invers)Voltammetrie (siehe Abbildung), zyklische Dreieck-voltammetrie usw.

## Geräte

Die VA-Gerätereihe umfasst unter anderem

- Polarographen
- Detektoren
- Polarographier-/Voltammetrierstände
- Funktionsgeneratoren
- Steuergeräte für die Analysenautomatisierung
- Elektrochemische Detektorzellen
- Messzellen für Mikro- bis Makro-Probevolumina
- Verschiedenste Elektroden

Für den wirkungsvollen und optimalen Einsatz aller polarographischen und voltammetrischen Methoden berät Sie METROHM bei der Anwendung dieser Instrumente.

## Anwendungen

Schwermetalle (essentielle und toxische) in Wasser, Klärschlämmen, Prozesslösungen, Speisepilzen und anderen Nutrimenten, usw.

Vitamine (B, C, E) in Pharmazeutika, Fruchtsäften, Speiseölen und -fetten, usw.

Hormone in Antikonzeptiva

Antibiotika (und viele andere, natürliche und synthetische, pharmakologisch aktive Substanzen) in den verschiedensten galenischen Formen

Phenole, Chinone, Aldehyde, Ketone, Nitro-Verbindungen usw. in der synthetischen Chemie

Mit elektrochemischen Analysegeräten von METROHM öffnen sich auch in Ihrem Gebiet neue Wege!

\*Elektrochemische Spannungs-/Strommessungen zur qualitativen und quantitativen Analyse – Voltam(pero)metrie, VA – sind eine hervorragend geeignete Methode für die Spuren- und Ultra-Spurenbestimmung von Einzel- und Serienuntersuchungen in den verschiedensten Anwendungen.

Die Methode ist für den Forscher bei seinen Arbeiten an grundlegenden Fragestellungen der Elektrochemie ein ebenso hervorragendes, bewährtes Werkzeug.



# Metrohm AG

Elektronische Messgeräte für die Chemie  
CH-9100 Herisau, Schweiz  
Telefon 071 51 18 84, Telex 77 267

# Einladung zur ILMAC 78

Vom 12. bis 16. September 1978 zeigen wir Ihnen unser ganzes Fachwissen. In der Halle 25, Stand 535.

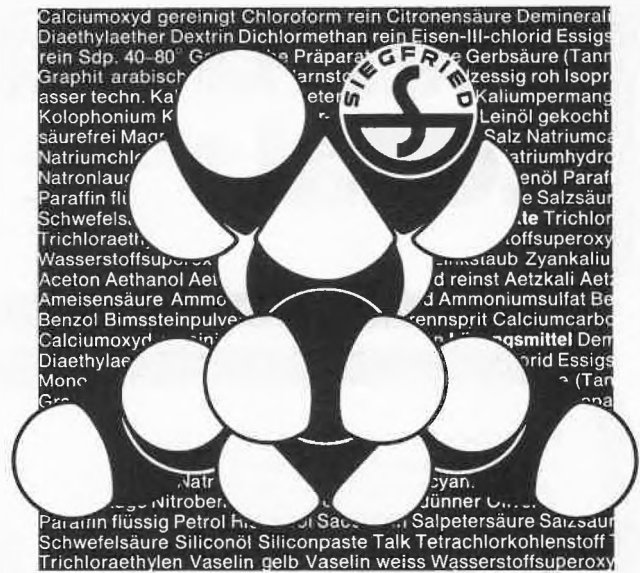
Und die leistungsfähigsten Produkte und Anlagen für allerhand Wichtiges in der Chemie- und Industrietechnik.

Beispielsweise Kugelhähne und Fittings von PERRIN. Oder Sauerstoff- und Wasserspurenmessgeräte von GERHARD. Oder Dosierkolbenpumpen von ORLITA. Oder FLORIO-Tiefemperatur-Ventile und gasdichte Absperrklappen für Luft und Gase. Und wir stehen Ihnen mit Rat und Tat zur Verfügung. Wenn's um die Lösung spezieller Probleme geht.

Wir freuen uns auf Ihren Besuch.

## florio

Chemie- und Industrietechnik  
Oberwilerstrasse 38, 4103 Bottmingen  
Telefon 061/47 42 96  
Telex grag 64 660



## Ihre gute Adresse heisst Siegfried AG

— für

- geprüfte Chemikalien jeder Art und in jeder Menge
- Spezialfabrikationen hochwertiger chemischer Substanzen
- Merck-Labor-Chemikalien

Als wissenschaftlich fundiertes Unternehmen der chemisch-pharmazeutischen Industrie sind uns Qualität und Zuverlässigkeit selbstverständlich. Unser gut ausgebauter Kundendienst und unsere modernsten Kontrolllaboratorien erfüllen die Anforderungen einer anspruchsvollen Kundschaft — auch Ihre!

### Siegfried AG

CH-4800 Zofingen / Telefon 062 50 11 11 / Telex 68 434

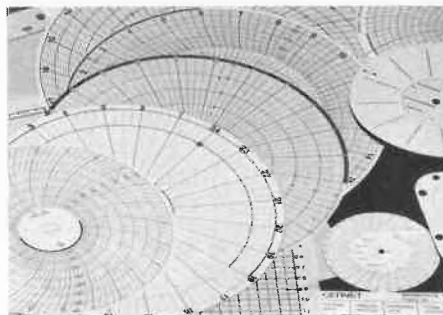
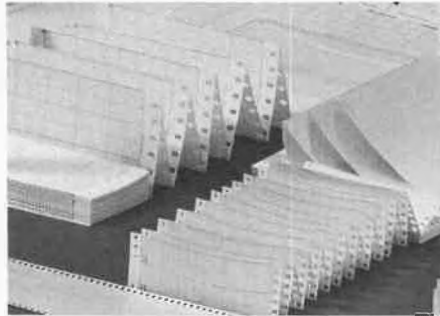
Leserdienst 20

ILMAC 78, Stand 25.535

Leserdienst 21

**Diagramma Dietikon AG**  
Fabrik für Registrierpapiere

Zürcherstr. 152, CH-8953 Dietikon  
Tel. 01/740 84 83 Telex 54 391



Registrierpapiere zu allen schreibenden Instrumenten

#### FABRIKATIONSPROGRAMM

Diagrammrollen, -Scheiben, -Streifen und -Blätter, Testkarten usw. Faltbänder, EEG- und EKG-Faltpakete Teletype- und Druckerrollen Registriertinten

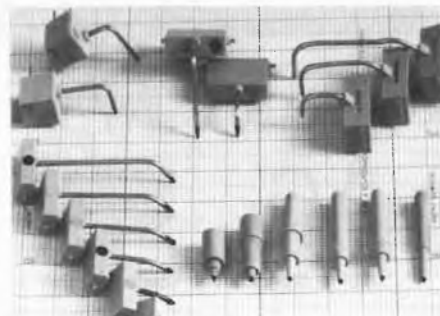
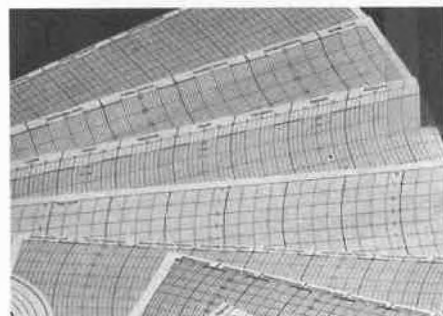
### ILMAC 78

Halle 27 Stand 308

Stand-Tel. 061/26 54 16

#### ZUBEHÖRE

VERMES - Faserschreibfeder Faltapparat für Rollenauswertung und Archivierung Umroll- und Auswertegerät Spezialtinten



### 2.6. Trennschärfe

Die erzielbare Trennschärfe hängt wesentlich von der Eluentenzusammensetzung und von der an der Arbeitselektrode anliegenden Gleichspannung ab. Die Lösungszusammensetzung beeinflusst die elektrochemische Reaktivität funktioneller Gruppen sehr stark. Die Polarisationsspannung (Betrag, Polarität) trennt oxidierbare von reduzierbaren Spezies, trennt Moleküle mit verschiedenen elektroaktiven Gruppen und trennt solche mit Konstitutionsisomeren. Die Polarisationsspannung kann durch Modulation, z. B. durch periodischen kurzen Wechsel von einem ersten auf einen zweiten Spannungspegel, kombiniert mit geschickter Stromauswertung (Differential-Pulsamperometrie), erheblich wirksamer gemacht werden: unerwünschte Substanzen lassen sich «ausblenden» oder z. T. ganz unterdrücken. Die Empfindlichkeit bei dieser und anderen Differenztechniken wird zwar verkleinert, die Trennschärfe hingegen vergrößert (vergleiche die Abb. 8). Unter Umständen detektiert eine voltammetrische Methode zwei nahe beieinanderliegende Substanzen noch besser als eine amperometrische.

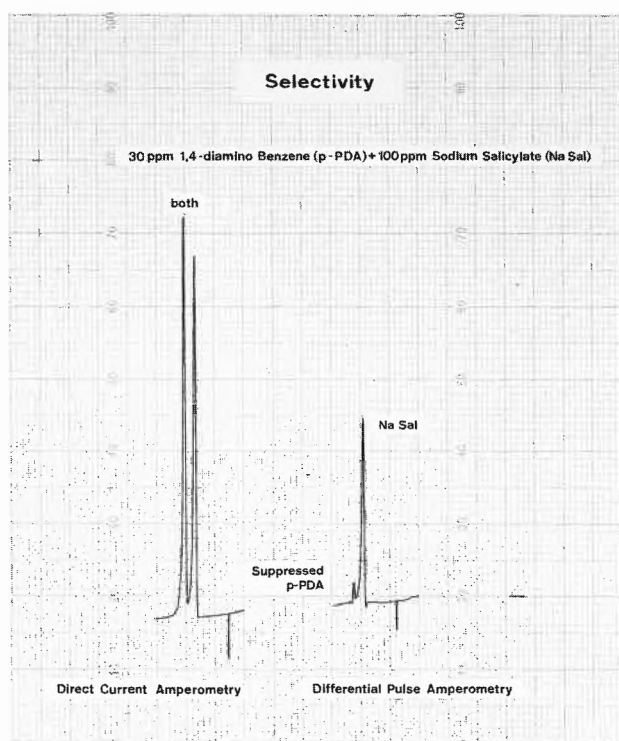


Abb. 8: Beispiel für die Erhöhung der Trennschärfe durch Wechsel der Detektionsmethode: DC-Amperometrie für die Detektion von p-Phenyldiamin und Na-Salicylat, DP-Amperometrie für den selektiven Nachweis des Na-Salicylates aus demselben Gemisch

Wegen den Wechselwirkungen aller beteiligter elektrochemisch aktiver Partner sind allgemeingültige Angaben für beliebige Systeme auch hier kaum möglich.

### 3. VA-Detector E 611

Der VA-Detector [VA  $\triangleq$  Voltam(pero)metrie] ist ein potentiostatisch, nach dem 3-Elektroden-Prinzip arbeitendes hochempfindliches Strommessgerät. Mit ihm können alle vorstehend beschriebenen Untersuchungs- und Strommesstechniken (sowie weitere dazu) durchgeführt werden. Auch im pA-Bereich lassen sich Depolarisatorströme präzise (kleiner Fehler:  $< 2 \cdot 10^{-2}$ ), genau (kleine Standardabweichung) und stabil (kleine Drift:  $5 \cdot 10^{-5}/K$ ) messen, so dass alle methodeneigenen Vorteile der elektrochemischen Detektion analytisch auch wirklich ausgenutzt werden können.

Die Polarisationsspannung und die evtl. Pulsamplitude können je an Ziffernschaltern genau und bequem eingestellt werden. Die Taktfrequenzen, mit denen Pulsdauer und Integrationszeit erzeugt werden, sind quarzstabilisiert. Der gemessene Depolarisatorstrom kann an einem Anzeiginstrument kontrolliert sowie über einen genormten Ausgang auf einem x, t-, einem x, y-Schreiber oder einem Kathodenstrahloszilloskop mit Speicherröhre registriert werden. Dieser Strom wird normalerweise als eine Funktion der Spannung erfasst, kann aber an einem zweiten Ausgang gleichzeitig auch als Funktion der Zeit beobachtet werden (z. B. zur Untersuchung von Elektrodeneinschwing- und -instellvorgängen).



Abb. 9: VA-Detector E 611, das bei der elektrochemischen Detektion eingesetzte hochempfindliche Strommessgerät

### 4. Analytisches Vorgehen

Um die Vorzüge der elektrochemischen Detektion rasch, vollständig und ohne Umwege zu nutzen, sollte vor der Zusammenschaltung eines Chromatographiesystems mit der Zelle EA 1096 und dem VA-Detector E 611 das elektrochemische Verhalten der betrachteten Spezies unter den gegebenen Bedingungen allein getestet werden: direkte Detektion durch Flow-Injektionsanalyse, d. h. ohne vorgeschaltete Trennsäule. Zum Beispiel mit dem von Metrohm hierfür entwickelten Flow-Injektionsstand E 634 (vergleiche die Abb. 10). Nach diesen orientierenden, rasch und ohne grossen Aufwand durchzuführenden Vorversuchen ist die anschliessende Kopplung mit einer gemischauf-trennenden Säule (Reverse Phase oder Ionenaustauscher) wesent-

lich vereinfacht: das elektrochemische Verhalten der Depolarisatoren ist dann nämlich im wesentlichen bekannt.

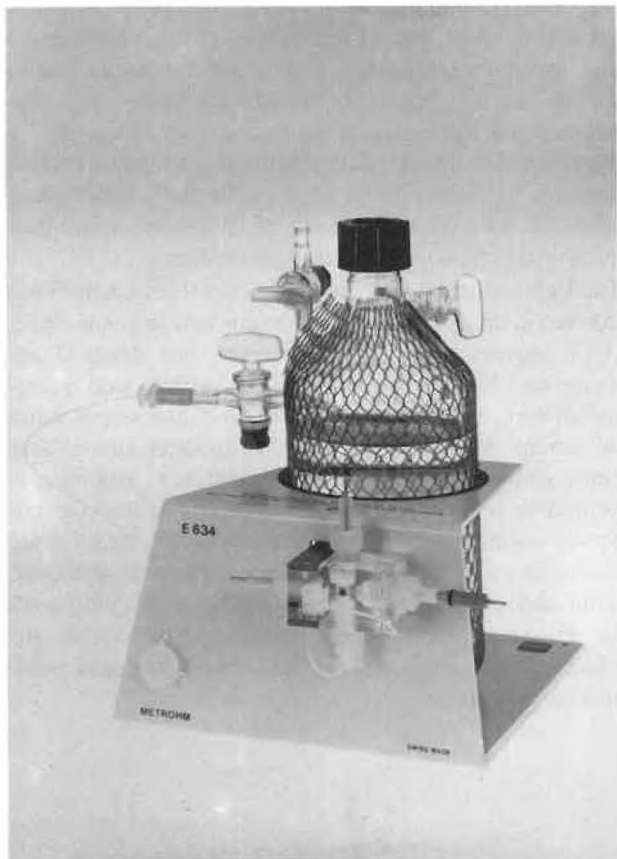


Abb. 10: Flow-Injection-Stand E 634

### 5. Anwendungen

Die Zelle EA 1096, in Verbindung mit dem VA-Detector E 611, bietet für die elektrochemische Detektion in der Durchflussanalytik folgende 4 Vorzüge, alle vereinigt in einem Messsystem:

- Hohe Nachweisempfindlichkeit (pg-Bereich): wichtig in der Spuren- und Ultraspurenanalyse
- Geringes Probenvolumen ( $\mu$ l): wichtig in der Mikroanalyse
- Hohe Selektivität: wichtig in der «schwierigen» Analyse
- Geringe Investitionen: sehr gutes Kosten-/Nutzenverhältnis

Aufgrund dieser synergistischen Eigenschaftskombination eignet sich der elektrochemische Detektor in der Durchflussanalytik insbesondere für anspruchsvolle Spurenbestimmungen, wie sie zum Beispiel in der pharmazeutischen, klinischen, forensischen, lebensmittelchemischen, in der Naturstoff-, Umwelt- und in der Produkte-Analytik üblich sind.

Die Tabelle 1 enthält ausgewählte anorganische und organische Depolarisatoren. Anwendungsschwerpunkte sind Oxidationen von aromatischen Aminen

(z. B. Phenothiazine), aliphatischen sekundären und tertiären Aminen (Pharmazeutika, Opiumalkaloide); aromatische Hydroxy-Verbindungen (Metaboliten in biologischen Lösungen); Flavone,  $\alpha$ -Tocopherol und Ascorbinsäure (vergleiche die Abb. 11). Hinzu kommen Reduktionen aromatischer Nitro- und Azoverbindungen. In der Produkteanalytik sind es Peroxide in Kunststoffen und Phenole in technischen Lösungen.

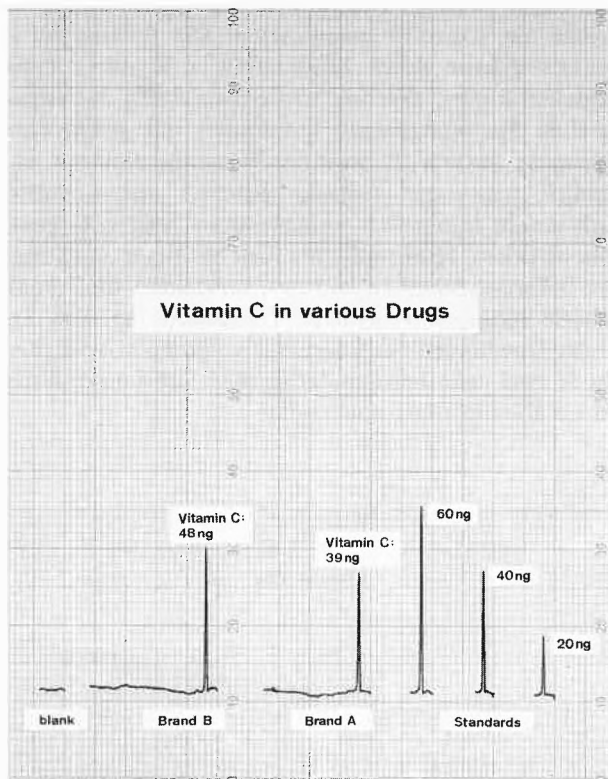


Abb. 11: HPLC-Bestimmung mit elektrochemischer Detektion von Vitamin C in unterschiedlichen Rezeptierungen

Zusätzliche Analyseninformationen aufgrund der hohen Selektivität und des anderen Signal-/Konzentrationsverhältnisses liefert der elektrochemische Detektor, wenn er an einen UV- oder anderen herkömmlichen HPLC-Detektor gekoppelt wird. Diese doppelte Detektorkombination scheint wegen den bescheidenen zusätzlichen Investitionen für jedes HPLC-Labor erschwinglich zu sein.

Auf allen Gebieten der Metallspurenanalytik, der Detektion nach Derivatisierung sowie der Analyse in extrem kleinen Detektorvolumina sind in naher Zukunft weitere interessante Resultate zu erwarten.

### Dank

Wir danken Herrn S. Rezzonico und Herrn P. Rutishauser herzlich für ihre engagiert durchgeführten Arbeiten.

### Literatur

Eine umfassende Zusammenstellung der bisher vorliegenden Publikationen zum Thema «Elektrochemische Detektion in der Durchflussanalytik» (insbesondere auch sehr viele Applikationen), sowie die Dokumentationen zu den erwähnten Geräten werden von den Autoren auf Wunsch gerne zugesandt.

## Ionenplattierung – Ein zukunftsreiches Verfahren

A. Gibbon \*

Ein neuartiges Metallisierungsverfahren – die Ionenplattierung – verlässt nun nach umfangreicher Pionierarbeit an der britischen Universität Salford das Stadium der reinen Forschung und wissenschaftlichen Kuriosität und verspricht ein millionenschwerer Gewerbebezug zu werden.

Das Verfahren, eine äusserst praktische Methode, mit der sich sämtliche Materialien von Stahl bis Kunststoff mit einer harten Metallschicht überziehen lassen, wurde bereits vor 14 Jahren in den Vereinigten Staaten von Amerika erfunden. Im Jahre 1938 soll jedoch ein deutscher Wissenschaftler schon einen identischen Prozess beschrieben haben.

Hinter dem neu erweckten Interesse für diese Technik steht der 45jährige Physiker Dr. Dennis Teer von der Universität Salford, Nordwestengland. Er ist davon überzeugt – und hierin teilen wirtschaftliche Grossunternehmen wie Imperial Chemical Industries und Lucas seine Überzeugung –, dass die Ionenplattierung allein wegen der Erschöpfbarkeit der Rohstoffquellen eine grosse Zukunft hat.

### Sauber und verhältnismässig schnell

Die Ionenplattierung ist ein trockener, sauberer, einfacher, relativ schneller und beherrschbarer Prozess. Aggressive Cyanidbäder, wie sie in der Galvanotechnik notwendig sind, entfallen.

Das Metall wird in einem Niedervakuumsystem in einer Hochspannung (1–4 kV negativ) verdampft, die Atome in Argongas ionisiert und hundertfach erregt. Mit hoher Geschwindigkeit werden diese Atome dann dem zu plattierenden Gegenstand implantiert.

Kurzgefasst ergeben sich dabei folgende Vorteile:

- Die Temperatur ist mit 400°C verhältnismässig niedrig.
- Die Adhäsionskraft auf unregelmässigen und komplizierten Oberflächen ist ausgezeichnet.
- Die Beschichtung ist viel dichter als beim Elektroplattieren.

### Die Anwendbarkeit erstreckt sich auf folgende Gebiete

- Aufbringung korrosions- und verschleissfreier Überzüge.
- Hartmetallüberzüge für Stahlwerkzeuge und Ziehsteine.
- Graphitüberzüge für Stahllager.
- Vergütung von Objektiven mit einer transparenten Objektschicht.
- Überzüge für Gasturbinenschaufeln für Überschallflugzeuge.

Die Forschungsarbeit mit Aluminium, auf das durch Ionenplattierung von Muttern und Schrauben Titan niedergeschlagen wurde, hat sich als so erfolgreich erwiesen, dass man schon in Kürze mit einem industriellen Produktionsprozess rechnen kann.

### Grosses Geschäft erwartet

Die Wolfson Ion Plating Unit, die mit Hilfe einer Zuwendung von 90000 Pfund Sterling erst vor wenigen Monaten als Teil des Industriezentrums der Universität eröffnet wurde, dürfte sich schon sehr bald selbst tragen – so gross ist das zu erwartende Geschäft.

Diese Abteilung nutzt Dr. Teers Forschung kommerziell aus. Dr. Teer erklärt die zugrundeliegende Philosophie wie folgt: «Wenn ein aus einem reichlich vorhandenen Werkstoff gefertigtes Teil mit einem knappen und teuren Werkstoff überzogen werden kann, dann ist dies sowohl für die Rohstoffhaltung als auch für die Volkswirtschaft von Nutzen.»

«Denken Sie nur an die Einsparungen bei der Beschichtung von Stahlwerkzeugen mit verschleissarmem Wolframkarbid. Wir



Abb. 1: Dr. Dennis Teer neben einer Ionenplattiermaschine in seinem Labor in der Maschinenbauabteilung der Universität Salford.

machen es und behaupten, dass es auch für die industrielle Praxis eine durchaus vernünftige Alternative ist. Titankarbid- und Nitritüberzüge erhöhen die Standzeit des Werkzeugs um 300 bis 800 %.» Durch Lichtbogen- und Elektronenstrahlverdampfung wurden selbst Kohlenstoffschichten erfolgreich plattiert. Kristallgraphit hat sich als Lagerflächenbeschichtung erfolgreicher erwiesen als amorphe Kohle und zeigte hohe Verschleissfestigkeit und einen niedrigen Reibungskoeffizient.

### Beschichtete Körperimplantate ?

Dr. Teer sagte in diesem Zusammenhang: «Die Plattierung von Implantaten, z. B. an den Abnutzungsflächen künstlicher Hüftgelenke, ist durchaus möglich. Wir haben die Kenntnisse – sie auszuschöpfen liegt jetzt bei der Industrie. Unsere Abteilung wird wöchentlich mit aller Regelmässigkeit von drei oder vier Vertretern der Industrie besucht. Die Norweger sind dabei an elektronischen Anwendungsmöglichkeiten, die Deutschen an Lager, die Südafrikaner an Schleifflächen und die Franzosen an widerstandsfähigen Titanüberzügen interessiert.»

Man glaubt an keinen Grund, nicht alles, vom Skalpell bis zum Stechbecken zu plattieren – Gerätstahl mit Titan und sanitäre Ausrüstungsgegenstände aus Kunststoff mit Metall, wodurch sie leichter und wegwerfbar werden.

### Spiegelglasbeschichtung

Ein weiterer Anwendungsbereich wäre die Stahlplattierung von Spiegelglas. Durch dieses Verfahren entsteht eine wesentlich

\* Alfred Gibbon, p.A. Britische Botschaft, Presse und Informationsdienst, Postfach 265, CH-3000 Bern 15

dichtere Vergütungsschicht als beim Elektroplattieren, da sie weitgehend frei von Oberflächenporen ist.

Das gleiche soll auch für plattierte gedruckte Schaltungen zutreffen. Sie werden leitfähiger und brauchen weniger Kupfer für den Schaltungsaufbau. Da ionenplattiertes Kupfer gut haftet, ist eine Lötverbindung sehr einfach herstellbar.

#### Spiegelnde Oberflächen

Auf der ersten europäischen Konferenz zum Thema Ionenplattierung, die im Juni vergangenen Jahres in Edinburgh, Schottland, stattfand, wurde berichtet, dass Kupfer, Chrom, Aluminium, Nickel, rostfreier Stahl und Bronze erfolgreich auf ABS und Acrylglas plattiert worden sei, deren spiegelnde Oberfläche ebenso gut sei wie blanke elektroplattierte Flächen.

## Neues für Filtration und Abscheidung

J. Lock \*

In allen Bereichen der Produktion der Chemischen Industrie kommen physikalische Verfahren vor, die in so grossem Umfang angewendet werden und eine so wichtige Funktion erfüllen, dass sie als Grundverfahren (Unit-operations) klassifiziert werden. Ein solches Grundverfahren ist die Filtration: Die Abscheidung von Feststoffen aus Schlamm bei der Mineralverarbeitung oder aus Molke bei der Butterherstellung, die Reinigung von Wein oder Gas, die Abscheidung eines Reaktionsgemischs in unzähligen chemischen Prozessen oder die Luftreinigung – alles wichtige Phasen in der Verarbeitung, bei denen es zu irgendeiner Form der Filtration kommt.

Das Prinzip, das dabei zur Anwendung kommt, ist immer das gleiche. Unterschiede gibt es lediglich bei den Filtermitteln, bedingt durch die Wahl der Werkstoffe, die für den jeweiligen Filtrationszweck am geeignetsten und wirtschaftlichsten sind. Stark industrialisierte Länder wie Grossbritannien können auf jahrzehntelange Erfahrungen mit Filtrationsproblemen zurückgreifen, die zur Gründung eines eigenständigen Industriezweigs geführt haben. Dieser produziert heute ein breitgefächertes Angebot an Filtrier- und Abscheidungsanlagen, das durch immer neue oder verbesserte Entwicklungen laufend ergänzt wird.

#### Membran-Filterpresse

Neu von *Manor Engineering* [1] ist eine vollmechanische Membran-Filterpresse, deren Durchlaufzeit weniger als die Hälfte der herkömmlicher Filterpressen beträgt. Sie ist in Grössen bis 1500 mm für einen maximalen Druck von 17 bar erhältlich und kann mit Vorrichtungen zur Ausspülung des Kuchens bzw. zur blasenden Kuchenabnahme ausgerüstet werden. Das Membranfilter drückt den Kuchen selbst zusammen, wobei der Unterschied zwischen einer herkömmlichen Presse mit eingelassenen Platten und einer Membranpresse mit eingelassenen Platten darin besteht, dass bei letzterer jede zweite Filterplatte über aufblasbare Membrane verfügt.

Der Feststoffrückstand enthält bei nur halb so starkem Druck die gleiche Feuchtigkeitsmenge wie bei herkömmlichen Pressen. Mit einem Aufbereitungsverfahren kann der Feuchtigkeitsanteil um 10–12% verringert werden. Die Presse ist mit einem hydraulischen Plattentransfersystem und einer vollautomatischen eingebauten Prozesssteuerung ausgerüstet.

#### Automatische Platten-Filterpressen

Vollautomatische Filterpressen haben viele Verwendungsmöglichkeiten, speziell bei Materialien mit kurzer Durchlaufzeit und

#### Weitere Anwendungsgebiete sind:

- Prallplatten zum Elektroplattieren schwieriger Materialien.
- Verbindungshilfen.
- Oberflächenlegieren zur Erzielung eines Ersatzwerkstoffs.
- Optische Vergütungen: ein äusserst haltbarer Film auf optischen Gläsern, z. B. auf reflektierenden Flächen und Infrarot-Strahlungsfenstern.
- Produktion von Halbleiterbauelementen.

Ein neues Beispiel dieses genialen Verfahrens sind goldplattierte Schachspiele aus Epoxidharz, die zum Stückpreis von 600 Pfund in die Vereinigten Staaten von Amerika exportiert werden.

guten Kuchenlöseigenschaften wie Zement, Papier, Mineralien und Hefe (Brauindustrie). Die Firma *Edwards and Jones* [2], die eine rund 70jährige Erfahrung im Bau von Universal-Filterpressen besitzt, hat ein Modell mit Druckknopfsteuerung und einem robusten mechanischen Plattenbewegungssystem auf den Markt gebracht, das schwere manuelle Arbeit erübrigt.

Zu dem System gehören elektromechanische Öffnungs- und Schliessvorrichtungen, ein Plattenbewegungsmechanismus und leichte Gummipplatten. Die Presse kann, unabhängig von ihrer Grösse, von einem Mann geleert werden. Durch Druckknopfsteuerung und Stromschaltung ist eine exakte Druckregelung möglich, wird der Schliessdruck laufend angezeigt und der Getriebemotor zu einem vorbestimmten Zeitpunkt ausgeschaltet.

#### Band-Filterpressen

Neu ist von *Edwards and Jones* auch eine Band-Filterpresse mit Arbeitsbreiten von 0,5 m, 1 m, 1,5 m und 2 m zur Entwässerung von Schlamm, die Kuchen mit einem Feststoffrückstand von 35–45% produziert. Der Schlamm wird durch Flockung konditioniert, entwässert und dann durch einen Niederdruck- und einen Hochdruckabschnitt geführt, in dem der Druck wie bei herkömmlichen Filterpressen auf 7 bar verstärkt werden kann. Im Prinzip besteht die Presse aus einem unteren Band und zwei kürzeren

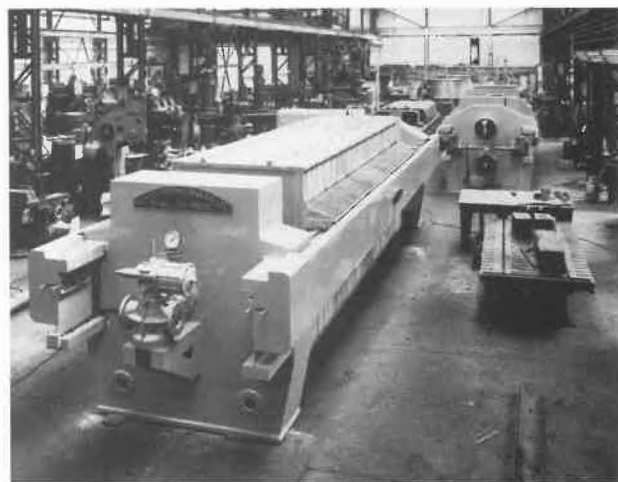


Abb. 1: Bei dieser vollmechanischen Membranpresse beträgt die Durchlaufzeit weniger als die Hälfte der herkömmlichen Filterpressen. (*Manor Engineering Company Ltd, Trentham Road, Longton, Stoke-on-Trent, Staffordshire ST3 4DD, England*).

\* James Lock, p. A. Britische Botschaft, Presse und Informationsdienst, Postfach 265, CH-3000 Bern 15

# 300 Jahre Tradition



## bei der Glasherstellung

Heute ist dort, wo einst die Wiege der technischen Glas-herstellung stand, eine moderne leistungsfähige Glasindustrie konzentriert. Sie produziert ein umfassendes Sortiment an chemisch-technischem Hohlglas, wie

Bechergläser, Erlenmeyerkolben, Rundkolben, Stehkolben, Kjeldahlkolben, Jodzählkolben und Kristallisierschalen.

Wir setzen dabei das bewährte Borosilicatglas ein – bekannt unter der Marke RASOTHERM®

VEB Kombinat Technisches Glas Ilmenau

Zur ILMAC in Basel vom 12.–16. 9. 1978 Halle/Stand 26–375



**Glas Keramik**  
Volkseigener  
Außenhandelsbetrieb der  
Deutschen Demokratischen  
Republik  
DDR - 108 Berlin

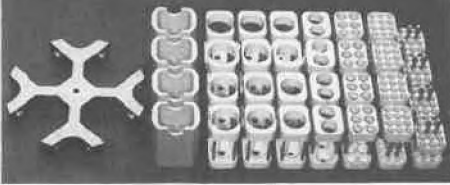
Zur Leipziger Messe  
Marz/September  
Städtisches Kaufhaus

Vertreter:  
R. + S. Dreyfuss AG  
4011 Basel  
Marschalkenstrasse 55  
Telefon: 061 38 75 42  
Telex 62 423

## Dies ist das neue Vetter Omni-System:



48 × RIA 55 u. 75 mm  
 48 × RIA 100 mm  
 24 × 15 ml  
 8 × 25 ml  
 4 × 50 ml  
 4 × 80 ml  
 4 × 100 ml  
 3629 × g bei 4500 U/min.



### Vetter Zentrifuge

#### Typ 30

Mit Zeitschaltuhr, stufenloser elektronischer Geschwindigkeitsregelung mit Anzeigeinstrument, dynamisches Bremsystem stufenlos, automatische Deckelzuhaltung und -verriegelung.

#### Typ 60

Hochgeschwindigkeitstischzentrifuge, Ausrüstung wie Typ 30 jedoch für Höchstdrehzahl bis 14 000 U/min. Typen 40 und 50 mit Ausschwingarbeitsköpfen bis 4 × 250 ml.

Verlangen Sie Sonderprospekte!

Beratung, Verkauf und Service: **Mercatura AG**  
 Henric Petri-Straße 35  
 4000 Basel 10  
 Tel. 061 23 09 00

Ilmac Stand Nr. 27.261

Leserdienst 25

## Das neue Lüdi Doppelstufen-Reduzierventil ist punkto Design und kompakter Bauweise einzigartig!

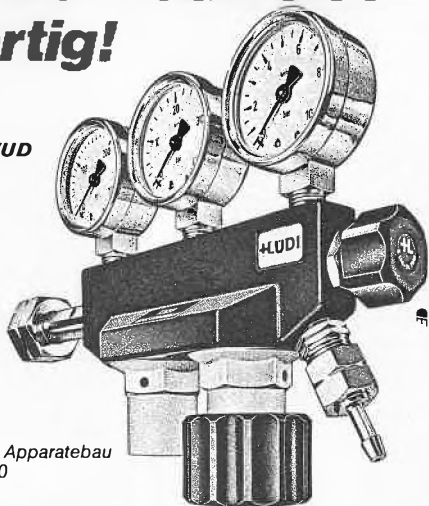
Neu:  
 Doppelstufen-Reduzierventil RVVUD

ILMAC 78  
 Stand 367  
 Halle 26

Der Vorsprung steht zu Ihren Diensten

**LÜDI**

H. Lüdi + Co.  
 Gasschweißgeräte und Apparatebau  
 8052 Zürich, Buhnrain 30  
 Telefon 01 50 45 60



**inbegriffen: optimale Druckkonstanz und Regelgenauigkeit**

Chimia A 88 ILMAC 78, Stand 26.367 Leserdienst 26



# SKAN

**Gelman ACROFLOW®**  
 das zuverlässigste Mikrofiltrations-System zur Reinstfiltration grosser und grösster Volumina.

- absolute und quantitative Entfernung von Keimen und Partikeln aus Flüssigkeiten, Ölen, Fetten, Gasen
- Filterfeinheit ab 0,2 µm
- überprüfbare Zuverlässigkeit durch einfache zerstörungsfreie «in-line» Filterprüfung (Blasendruckpunkt)
- garantierte höchste chemische Reinheit (z.B. geeignet für Einsatz in 18 MegΩ DI-Wasser)
- wo erforderlich, geschlossenes System inkl. Filter «in-line» dampfsterilisierbar
- ökonomischer Betrieb durch ausgewogene Kombination der ACROFLOW® Membranfilterkapseln mit PREFLOW® Vor- bzw. Tiefenfilterkapseln
- optimiertes komplettes System - abgestufte Filtergehäuse, geeignetes Installationszubehör, Prüfgeräte und umfassendes Filterangebot
- weltweit und in der Schweiz bewährter Einsatz seit 10 Jahren, beste Referenzen.

SKAN AG  
 4009 Basel, Tel. 061/38 89 86

ILMAC 78, Stand 26.641

Leserdienst 27

oberen Bändern, zwischen denen der Schlamm durchgeführt wird. Sie ist so kompakt gebaut, dass sie in ein einstöckiges Gebäude passt.

Bei der Weiterentwicklung ihrer Band-Filterpresse Osprey S hat die Firma *William Jones* (Chemical Engineers) [3] die Filterfläche gegenüber der Grundfläche um mehr als das Dreifache vergrößert, Druck und Schub verstärkt (wodurch sich der Feststoffgehalt der Kuchen erhöht) und andere Verbesserungen vorgenommen. In dieser Presse wird der Schlamm nach dem Konditionieren unter kontrolliertem, ständig zunehmendem Druck und Schub zwischen zwei Filterbänder eingespeist. Bei der S-Ausführung ist eine Beschickung an niedrigster und eine Entladung an höchster Stelle möglich, wodurch grössere Flexibilität in der Wahl des Kuchenabnahmeverfahrens gegeben ist. Die ansteigende Förderung verhindert ausserdem, dass der Kuchen durch Filtrat benässt wird.

#### Kompakte Ganzstahlfilter

Als das kompakteste aus rostfreiem Stahl gefertigte Filter im 100-cm-Format auf dem Markt wird das Modell *Carlson 100* von *Carlson-Ford* [4] bezeichnet; es hat einen Bodenabstand von nur 76 cm und eine Gesamthöhe, die nur 85% der anderer 100-cm-Filter beträgt. Das hygienische und leicht zu reinigende Modell ist mit Filterhilfen oder als Schichtenfilter verwendbar und kann mit minimaler Ausfallzeit leicht mit neuen Schichten versehen oder neu sterilisiert werden. Es ist für lange Durchlaufzeiten von mindestens zwei Schichten geeignet und filtert stille, kohlenstoffhaltige, dicke und viskose Flüssigkeiten.

Zur Ausstattung gehört ein elektrohydraulisches Verschluss-System, das integraler Bestandteil der Anlage sein, wandmontiert oder in einer gesonderten Konsole untergebracht werden kann. Die Filterplatten-Konstruktion wurde computer-analysiert, um ein optimales Leistungs/Festigkeits-Verhältnis zu schaffen. Als Sonderausstattung ist u. a. ein mit Schneckenantrieb versehener Entladeförderer zur Entfernung der Filterhilfen erhältlich.

#### Mobile Filter für Altöl

Für wasserlösliches Altöl aus Maschinenwerkstätten und vielen anderen Industriebetrieben offeriert die Firma *Fisons Separation Products* [5] eine Baureihe von Behandlungsanlagen. Neben grossen automatischen Einheiten für kontinuierliche Arbeitsweise gehören dazu das fahrbare 455-1-Modell 1/MMB und das halbmobile 910-1-Modell 2/MMB, das von einem Gabelstapler bewegt wird.

Die Öl/Wasser-Emulsion wird mit zwei Chemikalien in Öl und Wasser gespalten. Das Öl steigt zur Oberfläche und wird in einen Sammelbehälter abgeleitet; das Abwasser wird neutralisiert, und wenn der Schlamm sich gesetzt hat, wird das darüberstehende Wasser in die Kanalisation abgeleitet oder zur Wiederverwendung gespeichert. Ein grosser Vorteil dieser Anlagen sind die niedrigen Betriebskosten, die bei 1 £ je 1000 l behandeltes Altöl liegen.

#### Luftreinigungssystem

Bei chemischen Prozessen sowie Giesserei- und Zerspanungsarbeiten kommt es zu einer Dunst- bzw. Staubentwicklung, die nicht nur gesundheitsschädlich sein, sondern auch Maschinenschäden hervorrufen kann. Die Firma *Ceramic International* [6] bietet zur Lösung dieses Problems den neuen Jet Cone Air Washer an, ein genormtes System ohne bewegliche Teile, das gefiltertes, im Kreislauf zurückgeführtes Wasser als Reinigungsmittel verwendet.

Die verschmutzte Luft wird mittels Gebläse oben eingesaugt. Durch eine drastische Verminderung der Luftgeschwindigkeit bei Eintritt in den Nassbereich werden alle bis auf die kleinsten Partikel entfernt. Etwaige noch vorhandene grössere Verunreinigungen werden beseitigt, indem die Luft durch einen dichten Vorhang kleinster Tropfen geführt wird, der durch unter hohem Druck auf einen speziell geformten und behandelten Kegel aufprallende Wasserstrahlen entsteht. Mittels einer weiteren Ver-

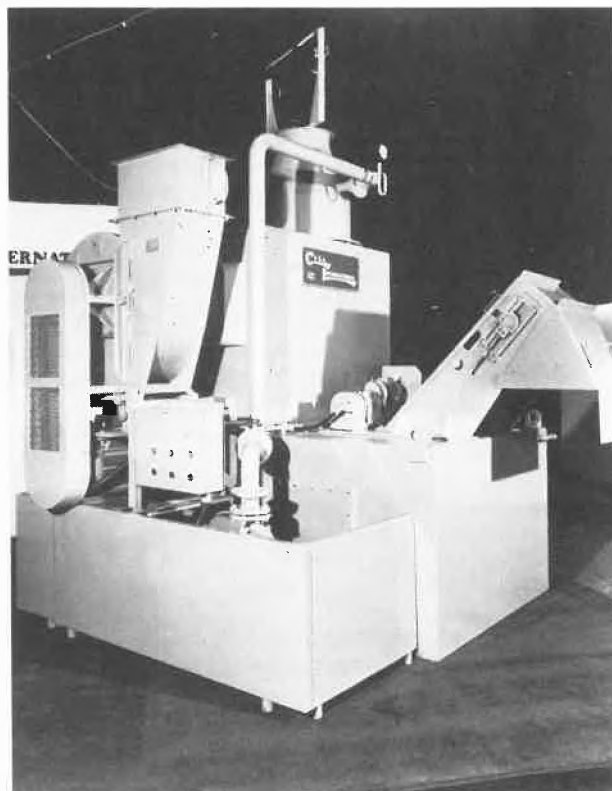


Abb. 2: Der Jet Cone Air Washer (*Ceramic International Ltd*, Cera House, Mitcham Industrial Estate, Streatham Road, Mitcham, Surrey, England).

minderung der Geschwindigkeit und mehreren Tropfenabscheidern wird mitgerissenes Wasser entfernt, bevor die Luft abgeleitet wird.

Zu interessanten Neuentwicklungen gehören u. a. eine gegen Spannungskorrosion geschützte Zentrifuge zur Polyvinylchlorid-Entwässerung von *Thomas Broadbent and Sons* [7], ein PTFE-beschichtetes Filterband von *Ceramic International*, das der Bildung von Kesselstein und anderen Salzen widersteht, sowie das Patronenfilter Acroflow 21 von *Gelman Hawksley* [8] – das erste wirkliche 0,2- $\mu\text{m}$ -Membranpatronenfilter mit einem Membranfilter aus einem aromatischen Hochtemperatur-Polymerisat, das Behandlungen in Autoklaven und Sterilisieranlagen ohne Knittern übersteht.

#### Anschriften der in dem Artikel erwähnten Firmen:

- 1 Manor Engineering Company Ltd, Trentham Road, Longton, Stoke-on-Trent, Staffordshire ST3 4DD, England
- 2 Edwards and Jones Ltd, Globe Engineering Works, Uttoxeter Road, Meir Industrial Estate, Longton, Stoke-on-Trent, Staffordshire ST3 7QD, England
- 3 William Jones (Chemical Engineers) Ltd, Westmoor Street, Charlton, London SE7 8NT, England
- 4 Carlson-Ford Ltd, Cavendish Street, Ashton-under-Lyne, Lancashire OL6 7DN, England
- 5 Fisons Separation Products Ltd, Fleming Way, Crawley, West Sussex RH10 2NQ, England
- 6 Cera International Ltd, Cera House, Mitcham Industrial Estate, Streatham Road, Mitcham, Surrey, England
- 7 Thomas Broadbent and Sons Ltd, Huddersfield, West Yorkshire HD1 3EA, England
- 8 Gelman Hawksley Ltd, 12 Peter Road, Lancing, West Sussex, England

## Un laboratoire en préfabrique pour l'analyse chimique en continu

C. A. Rushton \*

Le progrès le plus spectaculaire accompli par l'analyse chimique automatique depuis qu'elle est sortie du cadre du laboratoire, réside, paradoxalement, dans le fait qu'elle y soit maintenant revenue, mais après avoir été l'objet d'une transformation importante.

Dans les domaines de l'énergie, de l'industrie de transformation et de l'eau, les techniques automatiques ont largement supplanté l'analyse manuelle effectuée au laboratoire. Cette tendance a elle-même évolué depuis l'implantation d'appareils isolés, près des points d'échantillonnage, vers le regroupement de ces appareils dans des unités centrales, ce qui offre l'avantage d'une plus grande facilité d'entretien allée à une meilleure accessibilité des appareils.

Actuellement, *Electronic Instruments Ltd* (EIL) [1], firme qui appartient au groupe *George Kent* [2] spécialisé dans l'analyse en milieu liquide, offre non seulement une gamme très complète d'appareillages analytiques, mais également un laboratoire d'analyse complètement équipé.

Utilisant une expérience acquise depuis plus de 20 ans dans les problèmes de transport, d'installation et de mise en œuvre de tels équipements, souvent dans des pays éloignés, cette firme a conçu un nouveau système destiné à être installé et mis en œuvre rapidement et aisément par un personnel non spécialisé.

### Système complet

Livrées sous la forme de constructions préfabriquées entièrement équipées, ces unités peuvent être transportées jusqu'au lieu d'utilisation et être mises en fonctionnement avec un minimum de vérifications sur place. Les laboratoires peuvent être équipés avec n'importe lequel des appareils analytiques fabriqués par EIL, afin d'obtenir le meilleur système intégré de contrôle automatique pour une application donnée.

L'unité est entièrement vérifiée avant son départ et ne nécessite plus que le branchement des arrivées d'eau et d'électricité, celui de l'évacuation des effluents et la mise en place du système d'échantillonnage. Une fois que le laboratoire est installé, ses appareils vont accomplir leurs fonctions propres avec un minimum de surveillance et d'entretien.

Ce type d'unité est particulièrement intéressant pour les clients des pays en voie de développement, où la main-d'œuvre qualifiée nécessaire pour monter et actionner des appareils analytiques est peu abondante. Comme la moitié du chiffre d'affaires d'EIL est réalisée outre-mer, il est normal que la première commande, qui se monte à 6 unités, ait été passée par le Nigeria, pour équiper une nouvelle centrale thermique sur la rivière Benin, à Sapele. Au total, cette commande rapportera plus de £ 250.000 à EIL et plus de £ 1 million au groupe Kent. Deux de ces unités ont déjà été envoyées, deux autres sont presque terminées et les deux dernières seront expédiées avant la fin de l'année.

La commande de Sapele vient à la suite d'importantes ventes d'équipements analytiques concernant l'installation de nouvelles centrales dans des pays aussi éloignés que l'Afrique du Sud, l'Australie, le Portugal et l'URSS.

### Des unités autonomes

Chacun des laboratoires préfabriqués destinés à Sapele a 9,1 m de long sur 3 m de large et 2,7 m de haut, pour un poids total d'environ 6,5 tonnes. Le charpente est en acier et les murs sont constitués de deux tôles d'acier plastifiées, entre lesquelles on a mis un garnissage destiné à assurer l'isolation thermique. Ces unités sont assez solides pour être livrées assemblées, dans toutes les

parties du globe ; le conditionnement de l'air permet aux instruments de fonctionner dans des conditions climatiques extrêmes. Les analyseurs et l'équipement annexe sont assemblés sous forme de panneaux équipés de blocs anti-vibrations, de façon que l'instrumentation soit protégée durant le transport et pendant le fonctionnement. Les unités de Sapele sont munies d'éclairages, de prises électriques et de plans de travail ; par ailleurs, si besoin est, on peut y installer des placards, des éviers ou tout autre équipement.

L'appareillage destiné au contrôle est automatique, il donne en continu des signaux de sortie que l'on peut enregistrer sur papier. L'entretien requis est très peu important ; les analyseurs sont inspectés chaque jour et soumis à un calibrage ; dans le cas des analyseurs de silice, le remplacement du réactif est hebdomadaire.

### Paramètres contrôlés

Dans le cycle eau/vapeur de la centrale, des échantillons sont prélevés aux endroits critiques et, en continu, on y contrôle les paramètres suivants : acidité, conductivité, teneur en silice et en oxygène dissous. Chaque unité renferme 16 circuits d'analyse EIL, ainsi qu'un certain nombre d'instruments fournis par d'autres firmes du groupe Kent.

Les échantillons prélevés passent tout d'abord à travers un système de protection thermique qui élimine automatiquement ceux d'entre eux dont la température dépasse 40°C, évitant ainsi que des résultats erronés ne soient enregistrés ou que les analyseurs ne soient endommagés.

Outre les paramètres dont le contrôle a été retenu pour Sapele, d'autres sont accessibles en utilisant des appareils fabriqués par EIL : c'est le cas de la concentration en ion sodium, en ion ammonium, en ion chlorure, en hydrazine, etc. ... Ces appareils peuvent être regroupés en ensembles très variés au sein des laboratoires, ce qui les rend propres non seulement à de nombreuses applications industrielles, mais encore au contrôle de la pollution dans les rivières, les lacs, les canaux ou toute autre source d'eau de consommation.

### Le système de Sapele

Les mesures effectuées par les instruments dont sont équipées les quatre unités de Sapele se répartissent en quatre catégories.



Fig. 1: Un contrôle final de routine est effectué sur l'un des analyseurs équipant un laboratoire préfabriqué destiné à l'analyse de l'eau dans une centrale thermique, ou à l'analyse des effluents industriels.

\* C. A. Rushton p.A. Britische Botschaft, Presse und Informationsdienst, Postfach 265, CH-3000 Bern 15

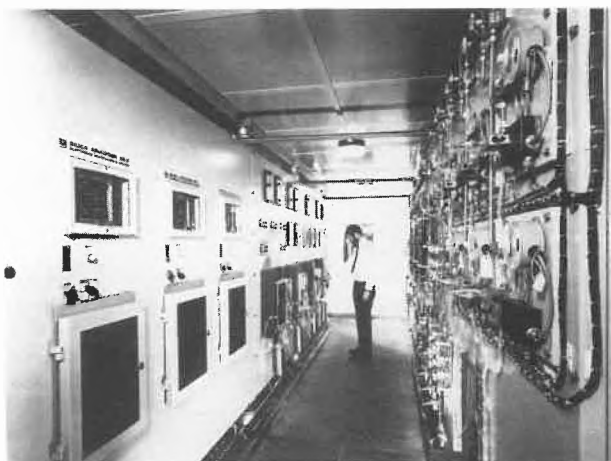


Fig. 2: Vue des panneaux sur lesquels sont disposés les instruments équipant un laboratoire préfabriqué. Ces laboratoires sont fournis tout installés, vérifiés et prêts au branchement.

La première détermination, celle de la conductivité, mesure la concentration de tous les corps ionisés présents dans l'eau ou dans la vapeur. On l'effectue à partir d'échantillons prélevés à l'entrée du récupérateur, dans l'eau de la chaudière, dans la sortie du condenseur, dans la vapeur saturée et dans l'évaporateur, au moyen de 5 transmetteurs de conductivité EIL modèle TX2/2P, utilisés en relation avec des analyseurs de condensats type CAG, avec enregistrement sur des enregistreurs PI20L de Foster Cambridge [3]. Les analyseurs de condensats utilisent des colonnes d'échangeurs d'ions (résines cationiques) qui jouent le rôle d'absorbants sélectifs et éliminent l'effet de masquage dû à la présence d'ammoniac ou d'amines volatiles, dans l'échantillon. La seconde détermination, celle de la silice, est particulièrement importante dans la mesure où cette impureté peut donner naissance à des dépôts denses et durs de silicates. La teneur en silice

de l'eau de la chaudière, de la vapeur saturée qui en sort, et de la vapeur de l'évaporateur – ces deux dernières étant condensées avant analyse – est mesurée à l'aide de 3 colorimètres EIL modèle 58F, qui travaillent en mesurant l'intensité de la coloration qui apparaît après l'addition de divers réactifs à l'échantillon. A nouveau, les résultats sont enregistrés sur 2 appareils Foster Cambridge.

L'excès d'oxygène dans l'eau de la chaudière peut être une cause de corrosion, aussi la concentration en oxygène dissous est-elle contrôlée à l'entrée de l'échangeur, à la sortie du condenseur, ainsi qu'à l'entrée et à la sortie du désaérateur. A cet effet, dans chaque unité on utilise 4 analyseurs d'oxygène dissous EIL modèle 9430. Le dernier contrôle porte sur l'acidité. Les eaux utilisées dans les centrales thermiques sont normalement gardées légèrement alcalines, de façon à éviter soit une attaque acide des parties en fer du circuit, soit une attaque alcaline des autres parties. La valeur du pH peut fluctuer et nécessite un ajustement constant par addition d'ammoniac. On utilise 4 pH-mètres EIL modèle 9868 avec des électrodes modèle 7601, les lectures étant elles aussi enregistrées.

#### Système d'alarme

Chaque unité est munie d'un système d'alarme sonore qui fonctionne si les conditions de travail sortent des limites prévues.

L'acquisition d'un laboratoire analytique entièrement vérifié présente trois avantages essentiels – le risque d'endommager les instruments durant le transport est réduit, l'installation est simplifiée et les difficultés de mise en œuvre considérablement diminuées. En outre, le laboratoire peut accueillir n'importe quelle combinaison d'instruments, exactement selon les spécifications fournies par le client.

#### Nom et adresse des sociétés mentionnées dans l'article

- 1 Electronic Instruments Ltd, Hanworth Lane, Chertsey, Surrey KT16 6LF, Angleterre.
- 2 Kent Instruments Ltd, Biscot Road, Luton, Bedfordshire LU3 1AL, Angleterre.
- 3 Foster Cambridge Ltd, Howard Road, Eaton Socon, Huntingdon, Cambridgeshire PE19 3EU, Angleterre.

## Ein Sprühtrockner für das Laboratorium

Der Sprühtrockner mit der Bezeichnung Mini Spray Dryer ist ein Laborgerät zur raschen Beurteilung von Sprühtrocknungs-Prozessen von wässrigen und nichtwässrigen Lösungen, Emulsionen und geeigneten Suspensionen. Diese Trocknungsmethode verhindert einen thermischen Schock des Materials, so dass die Aktivität thermoempfindlicher Substanzen wie in Enzymen, Antibiotika usw. erhalten bleibt.

#### Seine Anwendungsmöglichkeiten

##### 1. Trocknung von wässrigen Extrakten oder Lösungen:

Die heute gängige Methode für dieses Verfahren ist die Gefrier-trocknung, die jedoch relativ lange Zeit in Anspruch nimmt. Das Endprodukt ist meistens ein weicher «Kuchen», der anschliessend noch gemahlen werden muss. Das Endergebnis ist dann ein trockenes, aber sehr hygroskopisches Pulver. Bei der Trocknung mit dem Mini Spray Dryer wird die Flüssigkeit durch eine eingebaute, individuell verstellbare Dosierpumpe in die Sprühdüse eingespeist. Nur wenige Sekunden später liegt das getrocknete Produkt in Form eines gleichförmigen Pulvers vor, das wesentlich weniger hygroskopisch ist als ein gefriergetrocknetes Produkt. Thermolabile Bestandteile wie Enzyme, Antibiotika usw. bleiben in den meisten Fällen voll aktiv.

Falls das Produkt einen sehr niedrigen Schmelzpunkt hat, beispielsweise durch einen hohen Gehalt an Fruchtzucker oder freien

Aminosäuren, fügt man dem zu trocknenden Produkt ein geeignetes niedrigsiedendes Lösungsmittel hinzu. Zudem besteht die Möglichkeit, die Sprühdüse zu kühlen, respektive zu thermostatisieren. Auf diese Weise kann man mit niedrigen Trocknungs-Temperaturen auskommen und vermeiden, dass das Produkt schmilzt oder Klumpen bildet.

##### 2. Gewinnung von synthetischen oder Extraktionsprodukten:

Heute besteht das übliche Verfahren darin, dass das Produkt zunächst konzentriert und anschliessend unter Vakuum getrocknet wird. Sehr oft sind zusätzliche Arbeitsgänge wie Kristallisieren, Zentrifugieren und Filtrieren notwendig. Diese Verfahren setzen jedoch voraus, dass das Produkt gegen thermische Schocks und die mögliche Kontamination unempfindlich ist.

Bei dem Mini Spray Dryer fällt das Produkt direkt von der flüssigen Phase ausgehend als trockenes Pulver im Sammelgefäss an. Dieses Gefäss ist direkt an die Trennkammer der Anlage angehängt und somit ist keinerlei Kontamination zu befürchten. Darüber hinaus vermeidet das Sprühtrocknungs-Verfahren, wie bereits erwähnt, thermische Schocks.

Diese beiden erwähnten Beispiele zeigen den Einsatz des Trockners als Ersatz für herkömmliche Trocknungsverfahren.

Nachstehend möchten wir jedoch noch zwei weitere Anwendungsbeispiele erwähnen, die neuartig sind und über das Prinzip der herkömmlichen Trocknung hinausgehen.



### 3. Strukturveränderung:

Um die Oberfläche eines Pulvers zu vergrössern, wird das Pulver im allgemeinen gemahlen. Die Strukturveränderung mit dem Mini Spray Dryer wird so ausgeführt, dass das Pulver in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird. Falls es unlöslich ist (z. B. Schwefel) wird das Produkt homogenisiert und in Form einer Suspension oder Emulsion in die Sprühtrocknungsanlage gegeben. Man erhält dabei Partikel von amorpher Struktur, die sehr leicht in Korngrössenordnungen von einem  $\mu\text{m}$  zerteilt werden können.

## Neue mikrobiologische Prüfnormen

*Mitteilung der Schweizerischen Arbeitsgruppe für mikrobiologische Prüfmethodik*

Zur Zeit liegen bei der Schweizerischen Normenvereinigung (SNV) folgende mikrobiologische Methoden in ihrer endgültigen Form oder als Entwurf vor:

#### *Norm SNV 195920*

Prüfung der antibakteriellen Wirkung von ausgerüsteten Textilien und andern Materialien mit Hilfe des Agardiffusionstestes.

#### *Norm SNV 195921*

Prüfung der antimykotischen Wirkung von ausgerüsteten Textilien und andern Materialien mit Hilfe des Agardiffusionstestes.

#### *Norm SNV 195922 (Entwurf 1976)*

Methode zur Bereitstellung von Stamm- und Gebrauchskulturen von Bakterien für mikrobiologische Prüfungen.

#### *Norm SNV 195923 (Entwurf 1976)*

Methode zur Bereitstellung von Stamm- und Gebrauchskulturen von Pilzen für mikrobiologische Prüfungen.

### 4. Umhüllung und Mikroinkapselung:

Diese Methode wird bei Produkten angewandt, die in Pulverform gegen Feuchtigkeit, Umgebungsatmosphäre, Oxydation oder Kontakt mit anderen Produkten empfindlich sind. Ebenfalls wird sie angewandt, wenn Flüssigkeiten einem Pulver beigemischt werden müssen, oder auch wenn die Freisetzung des Produktes (Wirkstoffes) unter bestimmten Bedingungen erforderlich ist. Dies kann z. B. bei einer bestimmten Temperatur oder einem bestimmten pH-Wert bei gastrolöslichen oder gastroresistenten Pharmazeutika usw. der Fall sein.

Hier erhält man umhülltes Pulver oder Mikrokapselformen, indem das Produkt in einer Lösung des filmogenen Protektions-Materials homogenisiert wird. Versprüht man nun diese Lösung im Mini Spray Dryer, erhält man als Fertigprodukt Kügelchen von einem Durchmesser von 10–20  $\mu\text{m}$ , bestehend aus einer «Matrix»-Masse, die die Partikel oder Flüssigkeitströpfchen umhüllt.

Die herausragenden Vorteile einer Trocknung im Mini Spray Dryer können wie folgt zusammengefasst werden:

- Sehr kurze Trocknungszeit (weniger als 2 s) daher äusserst schonend
- Gleichmässiges Produkt
- Fehlen von Verunreinigungen
- Kontinuierliche Arbeitsweise
- Niedrige Trocknungskosten

Abschliessend seien noch einige Einsatzgebiete erwähnt, in welchen der Sprühtrocknungs-Prozess bis heute erfolgreich eingesetzt wurde:

- Milch- und Ei-Produkte
- Blut
- Getreideprodukte
- Nähr- und Futtermittel
- Fisch soluble und Fisch Pulpa
- Pflanzenextrakte
- Kunststoffe
- Polymere und Harze
- Herbizide und Insektizide
- Pharmazeutische Produkte
- Anorganische und organische Chemikalien
- Biochemika
- Pigmente und Farbstoffe
- Keramische Produkte
- Seifen und Reinigungsmittel
- Riech- und Duftstoffe
- Katalysatoren

*Büchi, Laboratoriumstechnik AG, CH-9230 Flawil.*

### *Zweck und Anwendungsbereich der Prüfverfahren.*

Die Prüfverfahren dienen der Bestimmung der antibakteriellen (SNV 195920) resp. der antimykotischen (SNV 195921) Wirkung von Antimikrobika bzw. von damit ausgerüsteten Materialien. Sie sind geeignet für die Prüfung von Textilien, Teppichen, Tapeten, Polster- und Verpackungsmaterialien, Leder, Papier, Kunststoffen, Gummi u. a. Materialien, die in privaten oder öffentlichen Haushalten und Gebäuden, in Spitälern, in Lebensmittelbetrieben und im Transportbereich Verwendung finden. Die beiden Normentwürfe haben die Bereitstellung von homogenem, reinem, biologisch standardisiertem Bakterien- (SNV 195922) resp. Pilzmaterial (SNV 195923) für die erwähnten Prüfungen zum Ziel. Dies wird durch entsprechende Zucht von Stamm- und Gebrauchskulturen und deren kontinuierliche Kontrolle erreicht.

Die Normen und Entwürfe sind zu beziehen bei der

*SNV-Gruppe 108, Textilindustrie, UK Textilprüfung c/o Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), Unterstrasse 11, CH-9001 St. Gallen*

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neues Mitglied

Dr. *Hans-Peter Fahrni*, Mattenweg 9, 3034 Bern

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

## Chronik

### Ehrungen

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*

Professor Dr. *Heinrich Zollinger* hat im April in Kyoto die Ehrenadresse der japanischen Gesellschaft der Textilchemiker und Coloristen (Sen-i-Gakkai) in Anerkennung der Aufklärung von Färbemechanismen und der Förderung der wissenschaftlichen Beziehungen zwischen Japan und der Schweiz erhalten. Diese Auszeichnung wurde erstmals einem Ausländer verliehen.

*Universität Zürich.* Dr. *Hans Brandenberger*, Honorarprofessor für chemische Toxikologie und Leiter der Chemischen Abteilung am gerichtlich-medizinischen Institut, ist in Wichita, Kansas (USA), zum Präsidenten der TIAFT (The International Association of Forensic Toxicologists) gewählt worden. Zudem wurde Professor Brandenberger die Ehrenmitgliedschaft der italienischen Vereinigung für Massenspektrometrie in Biochemie und Medizin verliehen.

### Gestorben



Otto Jaag  
zum Gedenken

Am 31. Juli ist Prof. Dr. *Otto Jaag*, langjähriger Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (Eawag), Ordinarius für Hydrobiologie, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der ETH Zürich im Alter von 78 Jahren gestorben. Mit seinem Hinschied verliert unser Land seinen bedeutendsten Wegbereiter für den Gewässerschutz. Ihm haben wir es in erster Linie zu verdanken, wenn heute unser ganzes Volk die Notwendigkeit eines umfassenden Gewässerschutzes erkannt hat und auch bereit ist, für dessen Realisierung die notwendigen finanziellen Opfer zu bringen. Unermüdlich, mit staunenswerter Energie hat Otto Jaag mehr als 30 Jahre lang diesen Kampf um die Reinhaltung unserer Gewässer geführt, hat in unzähligen Veröffentlichungen und begeisternden Vorträgen zu Stadt und Land, im kleinsten Dorf und in den grössten Städten der Welt auf die schweren Gefahren hingewiesen, die den Gewässern drohen, wenn nicht rechtzeitig durch einen grosszügigen Gewässerschutz Abhilfe geschaffen wird.

Die wichtigsten Daten und Fakten von Otto Jaags beruflicher Laufbahn können in den Glückwunschkarten, welche die CHIMIA zu seinem 60. und zu seinem 70. Geburtstag gebracht hat, nachgelesen werden (CHIMIA 14 [1960] 133 und 24 [1970] 200).

Als Otto Jaag 1952 vom Bundesrat zum Direktor der Eawag ernannt wurde, hatte er sich längst am Institut für spezielle Botanik der ETH Zürich international einen Namen als Algenforscher und als Hydrobiologe gemacht. In seinem neuen Amt konnte er sich nun voll und ganz dem ihm besonders am Herzen liegenden Gewässerschutz widmen. Es gelang ihm, dank seinem Organisations-talent, seinem wachen Interesse an interdisziplinärer Forschung in enger Verbindung mit der Praxis des Gewässerschutzes, aber auch dank seiner ausgeprägten und gewinnenden Persönlichkeit, der Eawag innerhalb weniger Jahre zu grossem Ansehen im In- und Ausland zu verhelfen. Das stattliche neue Eawag-Gebäude mit modernst eingerichteten Laboratorien und das im vergangenen Jahr eingeweihte grosse Seenforschungslaboratorium der Eawag in Kastanienbaum sind in erster Linie sein Werk.

Neben seinen Aufgaben als Direktor der Eawag und als akademischer Lehrer dehnte Otto Jaag seine Tätigkeit auf nationaler und internationaler Ebene immer weiter aus. So gab er 1949 den Anstoss zur Gründung der Schweizerischen Vereinigung für Gewässerschutz, die er bis 1970 präsiidierte. Er hatte den Vorsitz in der vom Departement des Innern einberufenen Expertenkommission, die den Entwurf zu einem Bundesgesetz zum Schutz der Gewässer ausarbeitete. Der Erfolg blieb nicht aus: Mit überwältigendem Mehr entschied sich das Schweizervolk 1953 für die Aufnahme des Verfassungsartikels in die Bundesverfassung.

Auch im Ausland wuchs die Bedeutung Otto Jaags als Promotor des Gewässerschutzes immer mehr. Er gründete und leitete lange Jahre die Föderation Europäischer Gewässerschutz, die Internationale Arbeitsgemeinschaft für Müllforschung und war in zahlreichen grossen internationalen Organisationen als Experte tätig. Zahlreich waren auch die Ehrungen, die ihm im Laufe der Jahre im In- und im Ausland für seine Bemühungen um den Gewässerschutz zuteil wurden.

1970 trat Otto Jaag nach mehr als 40jähriger Tätigkeit im Dienste der ETH Zürich in den Ruhestand. Doch bis zu seinem Hinschied war er noch täglich in seinem Büro tätig, das ihm von der Direktion der Eawag grosszügigerweise zur Verfügung gestellt wurde. Sein Name wird untrennbar mit dem Schutz unserer Umwelt verbunden bleiben.

R. B.

## Veranstaltungen

### Inland

#### Kundenseminare bei Hewlett-Packard

Der Fachbereich *Analytische Messtechnik* bietet seinen Kunden in mehreren Seminaren die Möglichkeit, sich in die Grundlagen der Gas- und Flüssigkeitschromatographie einzuarbeiten, sowie die Anwendungsmöglichkeiten bestimmter GC- und LC-Modelle kennenzulernen.

Darüberhinaus werden noch Seminare über Labor-Datenverarbeitung und GC/MS-Systeme angeboten.

Folgende Seminare sind geplant:

HP Kurs GC 1:	Einführung in die Gaschromatographie
HP Kurs GC 2:	Quantitative Gaschromatographie
HP Kurs GC 3:	Anwendungsseminar für rechnergesteuerte Gaschromatographen Serie 5800 A
HP Kurs LC 1:	Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der HPLC

- HP Kurs LC 2: Anwendungsseminar für HPLC-Kunden  
 HP Kurs LC 3: Trouble-Shooting and Maintenance for 1082/1084 Users  
 HP Kurs Lab-Data: Labordatenverarbeitung mit Labor-Daten-Systemen der Serie 3350  
 HP Kurs Lab-Basic: Anwendung von Lab-Basic in der Labor-Daten-Verarbeitung  
 HP Kurs GC/MS 1: Anwendungsseminar für GC/MS-Systeme der Serie 5992  
 HP Kurs GC/MS 2: Anwendungsseminar für GC/MS-Systeme der Serie 5985

Weitere Informationen über die mehrtägigen Seminare erteilt:  
*Hewlett-Packard (Schweiz) AG, Abteilung Analytical, Zürcherstrasse 20, CH-8952 Schlieren*

### Elektrochemie und Elektroanalytik

11. September 1978 Basel

Dieses eintägige Seminar wird veranstaltet durch die Abteilung Analytik der Firma Instrumentic AG und umfasst die folgenden 2 Teile:

*Vormittags:* 4 Referate

Dr. J. Hale, Orbisphere Corporation: "A. C. and pulse polarography"

Dr. M. Hitchman, R.C.A. Laboratories: "Principles of voltametric—some steady state and non steady techniques"

Dr. W. Mehl, Sublistatic S.A.: "Determination of trace metals by electroanalytical methods"

Dr. H. Schmidtrott, P.A.R.C.: "Polarographic instrumentation from mirror galvanometer to microprocessor"

Die Gesamtkosten für Beteiligung, Kursmaterial, Mittagessen und Kaffee betragen sFr. 75.–.

Die Anzahl der Teilnehmer ist beschränkt. Anmeldungen nimmt entgegen:

*Instrumentic AG, CH-8803 Rüslikon, Telefon: 01/7421410, CH-1246 Corsier, Telefon: 022/512352*

*Schweizerische Chemische Gesellschaft:* Herbstversammlung 20./21. Oktober 1978 in Bern (Chemische Institute der Universität Bern, Freiestrasse 3). Neben der geschäftlichen Sitzung (21. Oktober, 08.30 Uhr) kündigt das Programm 98 wissenschaftliche Mitteilungen an, die in Parallelsitzungen am Freitag nachmittag und am Samstag vormittag abgehalten werden.

### Ausland

#### 12th International Symposium on Chromatography

25. bis 29. September 1978 Baden-Baden/BRD

Informationen:

*Gesellschaft Deutscher Chemiker, Geschäftsstelle, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt/Main 90*

#### 2. FECEM-Konferenz "Organometallic Chemistry"

26. bis 29. September 1978 Hameln/BRD

Thema: "Stereochemical Aspects of Organometallic Reactions"

Informationen:

*Gesellschaft Deutscher Chemiker, Geschäftsstelle, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt/Main 90*

#### Vakuumtechnik in der chemischen Industrie

2. bis 4. Oktober 1978 Karlsruhe/BRD

Auskünfte:

*VDI-Bildungswerk, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1*

#### 4th International Symposium on Column Liquid Chromatography

7. bis 10. Mai 1978 Boston, Mass. USA

Interessierte Referenten für diese Tagung werden gebeten, bis

zum 15. September 1978 eine Zusammenfassung mit ungefähr 300–600 Wörtern an die folgende Adresse zu schicken:

*Prof. Barry L. Karger, Chairman, Organizing Committee 4th International Symposium on Column Liquid Chromatography, Institute of Chemical Analysis, Northeastern University, Boston, Massachusetts 02115 USA*

## Buchbesprechungen

### Intermolecular Interactions: From Diatomics to Polymers

Edited by B. Pullman. IX + 447 pages. John Wiley + Sons, Chichester/New York/Brisbane/Toronto. Bound £ 19.50.

Dies ist der zweite Band einer Reihe, welche der Anwendung quantenmechanischer Methoden in den Bereichen der Chemie, Physik, Biophysik, Biochemie und Pharmakologie gewidmet ist. Nach der Behandlung der intramolekularen Wechselwirkungen im ersten Band werden nun die intermolekularen Kräfte betrachtet. Der erste Aufsatz von A. D. Buckingham führt den Leser in die Grundlagen der Methodologie ein. Die Multipolentwicklung des Hamiltonschen Operators im Rahmen der R-S-Störungstheorie wird eingehend diskutiert für den Fall kleiner Moleküle. Somit wird die Aufteilung der Energie in elektrostatische, Induktions- oder Polarisierungs-, Dispersions- und Resonanzenergie gerechtfertigt. Ebenso diskutiert der Autor die kurzreichende überlappungsabhängige Abstossung, für welche die R-S-Störungstheorie nicht anwendbar ist. Die Wasserstoffbindung, Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, Lösungsmittelleffekte und der makroskopische Ausdruck der intermolekularen Kräfte sowie explizite Formeln für auserwählte Fälle sind ein weiterer Bestandteil des ersten Kapitels. – P. Claverie befasst sich im zweiten Aufsatz mit der Entwicklung von Näherungsformeln, welche die Behandlung grosser Systeme ermöglichen sollen. Nach einer sorgfältigen Betrachtung der Anwendbarkeit der R-S-Störungstheorie im Grenzfall des kleinen Abstandes zwischen den wechselwirkenden Teilchen werden die Formeln aufgestellt und (an kleinen Systemen) ausgetestet. Eine Übersicht über die Anwendung der vereinfachten Darstellungen in der Literatur ist des weiteren enthalten. – Das dritte Kapitel, von R. Rein, behandelt die Grundlagen der Nukleinsäurenstruktur im Rahmen der theoretischen Berechnungen. Der Theorie ist die relative Stabilität der Basenpaarung und -aufstapelung zu entnehmen. Die Kräfte, die für die Doppelhelixstruktur der DNS verantwortlich sind, werden analysiert in Termen von Wasserstoffbindungen, Aufstapelung, Lösungsmittelleffekten und Konformationsenergien. Die Helixstruktur ist demzufolge das Ergebnis der simultanen Optimierung aller dieser Kräfte. Die theoretisch vorausgesagte Konsequenz dieser Wechselwirkung – Sequenzpolymorphismus – wurde experimentell bestätigt. – Im vierten Aufsatz, von P. Schuster, wird das Phänomen Wasserstoffbindung diskutiert. Ab *initio* Rechnungen zeigen, dass in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes und in grösseren Entfernungen die elektrostatische Energie zwar eine gute Näherung für die Gesamtenergie darstellt, dies aber wegen einer gegenseitigen Aufhebung der Abstossungs- mit der Polarisierungs- und Dispersionsenergie. Solche Rechnungen sind heutzutage imstande – abgesehen von ihren Kosten –, Energien und Strukturen zu liefern, welche im Rahmen experimenteller Genauigkeit sind. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn es sich um kleine Systeme handelt, wo ausgedehnte Basissätze verwendbar sind, und wo die Elektronenkorrelation berücksichtigt werden kann. Die Übertragung der Ergebnisse auf biologisch interessante Verbindungen bleibt daher, mindestens in absehbarer Zukunft, im Bereich der semiempirischen Methoden oder im Rahmen der Annahme der Additivität der studierten Effekte. Es ist aber gerade der Zusammenbruch dieser Annahme und das Auftreten kooperativer Phä-

nomene, die diese Übertragung erschweren und die Herausforderung für den theoretischen Chemiker bilden. – Obwohl die Erwartungen, die der etwas ambiziose Titel erweckt, nicht völlig befriedigt werden, vermittelt das Buch eine durchaus weite und nützliche Übersicht über das faszinierende Feld der intermolekularen Wechselwirkungen.

R. Pasternak

### Reactivity and Structure

Concepts in Organic Chemistry. Vol. 5: Theory of Organic Reactions. By N. D. Epiotis. XIV + 290 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Bound DM 98.–.

Diese Monographie präsentiert ein vereinfachtes, einelektronisches Molekülorbital-Konfigurationswechselwirkungs-Modell. Seine möglichen Eigenschaften werden zunächst im Allgemeinen erörtert und danach anhand einer ausgedehnten, wenngleich qualitativ bleibenden Diskussion der idealisierten suprafacialen bzw. antarafacialen Cyclodimerisation von Äthylen illustriert. Die so gewonnenen Konzepte dienen der halb-theoretischen Behandlung vorwiegend pericyclischer Reaktionen. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, aus hypothetischen Korrelationsdiagrammen für (bi)molekulare Elektronenzustände mittels ad hoc festgelegter Spielregeln qualitative Reaktionsenergieprofile abzuleiten. Ziel dieser Übung ist, sinngemäss zitiert, die Überwindung von falschen, durch unkritische Anwendung der Woodward-Hoffmann Regeln erzeugte, besonders bei Organikern grassierende Vorstellungen über symmetrie-erlaubte bzw. -verbotene Reaktionen. So sehr der Versuch, von allzu einfachen Orbitalvorstellungen wegzukommen, begrüsst werden muss, so wenig überzeugt die hier propagierte Methodik. Mit dem Verzicht auf eine solide Überprüfung der Modellzuständigkeit, mit der Unterlassung jeglicher numerischer Quantifizierung oder doch zumindest grössenordnungsmässiger Abschätzung mutmasslicher Modelleigenschaften, mit einer Fülle willkürlicher Annahmen und drastischer Vereinfachungen lässt sich wohl eine Ideologie nicht aber eine Theorie begründen. Es sei erwähnt, dass der grösste Teil dieser Monographie praktisch gleichzeitig in J. Amer. chem. Soc. erschienen ist. Nur Bibliotheken, die darauf bedacht sind, eine relativ junge, wohl wieder besser werdende Serie von Monographien vollständig zu haben, werden um den Erwerb dieses Buches nicht herumkommen.

K. Müller

### Annual Reports on NMR Spectroscopy

Vol. 7. Edited by G. A. Webb. IX + 300 pages. Academic Press, New York/London/San Francisco 1977. Bound £ 16.00.

Die Entwicklung der Kernresonanzspektroskopie hat sich in den letzten Jahren, neben der Einführung neuer Techniken, von der Protonenresonanz ganz entschieden auf die Kernresonanz anderer Kerne (X-NMR) verlagert. Diesem Umstand trägt der neue Herausgeber der vorliegenden Serie Rechnung, indem er auf einen allgemeinen Übersichtsartikel verzichtet und alle Beiträge aus dem Gebiet der X-NMR auswählt.

Die Übersicht von R. Fields über die  $^{19}\text{F}$ -Kernresonanz von Fluoralkyl- und Fluorarylderivaten von Übergangsmetallen befasst sich mit der Literatur bis Ende 1975. Der zweite Beitrag (von M. Witanowski, L. Stefaniak und G. A. Webb) enthält eine Fülle von stickstoff-kernresonanzspektroskopischen Daten, die zwischen 1972 und 1976 veröffentlicht worden sind. Leider konnten sich die Autoren nicht entschliessen, die von der IUPAC vorgeschlagene Konvention über das Vorzeichen der chemischen Verschiebung zu verwenden. Der dritte Beitrag (von R. E. Wasylischen) enthält eine Zusammenstellung der Kopplungskonstanten zwischen  $^{13}\text{C}$  und Kernen der ersten Reihe des Periodensystems (grösstenteils  $^{13}\text{C}$ – $^{13}\text{C}$  und  $^{15}\text{N}$ – $^{13}\text{C}$ -Kopplungen).

Alle drei Beiträge sind sehr übersichtlich zusammengestellt. Die Autoren haben erfolgreich dafür gesorgt, dass auch dieser Band der vorliegenden Serie in jedes Kernresonanzlaboratorium gehört, zumal moderne Kernresonanzspektrometer eine routinemässige X-NMR-Spektroskopie mit beliebigen magnetischen Kernen erlauben. Der Analytiker wird demnach in der Zukunft

neben den etablierten Methoden ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) vermehrt die Kernresonanz anderer Kerne in der Praxis einsetzen. Die vorliegende Serie ist ihm dabei ein äusserst wertvolles Hilfsmittel.

E. Pretsch

### Structure and Bonding

Edited by J. D. Dunitz, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands and R. J. P. Williams. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Vol. 33: New Concepts. IV + 214 pages. Bound DM 74.–.

Unter dem Sammeltitel «New Concepts» enthält dieser Band fünf Beiträge. Einer dieser Beiträge richtet sich vor allem an eine nicht spezialisierte Leserschaft, insbesondere auch im Hinblick auf den Unterricht in allgemeiner Chemie. Es ist dies der Aufsatz von D. K. Hoffmann, K. Ruedenberg und J. G. Verkade über «Molecular Orbital Bonding Concepts in Polyatomic Molecules: a Novel Pictorial Approach». Die vier weiteren Aufsätze beschäftigen sich mit Problemen, die auch für verschiedene Gruppen von spezialisierten Forschern von besonderem Interesse sein dürften: W. E. Wallace, S. G. Sankar und V. U. S. Rao, «Crystal Field Effects in Rare-Earth Intermetallic Compounds»; K. D. Warren, «Ligand Field Theory of f-Orbital Sandwich Complexes»; K. Schubert, «The Two-Correlations Model, a Valence Model for Metallic Phases» und C. Linares, A. Louat und M. Blanchard, «Rare-Earth—Oxygen Bonding in the  $\text{LnMO}_4$  Xenotime Structure: Spectroscopic Investigation and Comparative Study of Ligand Field Models». Als Ganzes dürfte der Band für eine breite Leserschaft, die sich vor allem aus den Gebieten der anorganischen Chemie, der Festkörperphysik und der Metallurgie rekrutieren wird, Interessantes bieten.

K. Wüthrich

### Neue Zeitschriften

#### German Chemical Engineering

Published bimonthly by Verlag Chemie GmbH, Weinheim/BRD; Editors: K. Steffes and G. Wellhausen.

“German Chemical Engineering” is a new Journal that will present contributions of German chemical engineers and chemists in the fields of process engineering and industrial chemistry. In the Federal Republic of Germany the most important Journal in this field is “Chemie-Ingenieur-Technik”. The editors, publishers and editorial committee of this Journal has long felt a need to make the contributions of German chemical engineers better known to their colleagues all over the world.

The English language has become the medium of information transfer and information exchange, at least for the greater part of the world. Nevertheless, most German chemical engineers continue to publish their research results in their own language in German journals, thus running the risk of isolating themselves from the international information system because of the language barrier. As a result, most of the contributions to chemical engineering by German authors remain unknown to the majority of the international community of chemical engineers.

There is a one-way information transfer from English speaking to German speaking engineers and scientists while an adequate flow of information in the opposite direction is practically non-existent.

The new Journal “German Chemical Engineering” endeavors to ameliorate matters. This Journal has grown out of “Chemie-Ingenieur-Technik”. Accordingly, it contains a selection of papers that were originally published in the German language and are considered to be of foremost interest to the international community of chemical engineers.

Address for information and orders: Verlag Chemie GmbH, P.O. Box 1260/1280, D-694 Weinheim (Germany) or, for subscriptions in Northamerica: Verlag Chemie International Inc., 175 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10010/USA.

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen



## Ausstellerberichte der ILMAC

### 2. Teil

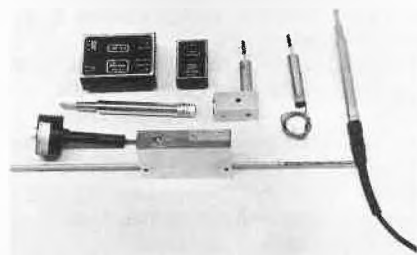
#### Glonner-Electronic AG, 5303 Würenlingen

##### Induktive Wegaufnehmer

Induktive Wegaufnehmer mit freibeweglichem Anker und Wegtaster dienen zur statischen und dynamischen Messung von Wegen und Verlagerungen.

Ihr Anwendungsgebiet ist vielseitig, speziell aber werden sie in der Feinmechanik, im Apparatebau, bei Waffen sowie im Maschinen- und Fahrzeugbau eingesetzt.

Die induktiven Wegaufnehmer werden unmittelbar an der Messstelle montiert. Das Gehäuse ist gegen Feuchtigkeit und Schmutz abgedichtet. Die Aufnehmer arbeiten verschleissfrei und vor allem reibungsarm. Sie haben eine kleine bewegliche Masse (Kern) und arbeiten auch bei einer Geschwindigkeit von mehr als 10 m/s noch einwandfrei. Dadurch sind sie in vielen Fällen den potentiometrischen Systemen überlegen.



Die erforderlichen Trägerfrequenz-Messverstärker können getrennt von der Messstelle aufgebaut werden. Die Entfernung zwischen Messstelle und Messverstärker kann über 100 Meter betragen. Es gibt jedoch auch Geber, die den Messverstärker direkt im Kopf eingebaut haben.

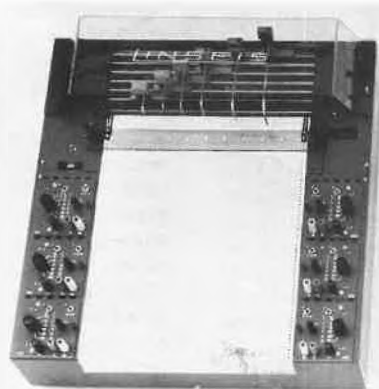
##### Lieferbare Messbereiche:

Wegaufnehmer TK  $\pm 1$  mm bis  $\pm 100$  mm  
Wegtaster TT  $\pm 1$  mm bis  $\pm 25$  mm  
Langwegaufnehmer TU 0 bis 2000 mm  
Genauigkeiten  $\pm 0,2$  bis  $\pm 1\%$

- Kleine Baulängen der Wegaufnehmer mit grossen Messbereichen
- Geeignet für Messungen mit hohen Messgeschwindigkeiten
- Hohe Verschleissfestigkeit

##### Flachsreiber mit 6 Kanälen

Der bewährte Flachsreiber LS von Linseis ist mit einer neuen Elektronik (Serie 4) ausgerüstet worden. Äusserlich weist dieser



Flachsreiber keine Veränderungen auf, lediglich kann als Registrierpapier Faltpapier und Rollenpapier verwendet werden, wobei beide Sorten vorwärts und rückwärts laufen können. Ausserdem ist der gesamte Flachsreiber netzfrequenzunabhängig und mit einem quartzesteuerten Schrittmotor ausgerüstet. Die Empfindlichkeit wurde auf 0,5 mV / 250 mm gesteigert. Eine Reihe neuer Messbereichseinschübe für Pt 100-, Thermoelement- und Widerstandsmessungen sind hinzugekommen. Das wichtigste ist jedoch die Verbesserung der Elektronik durch Einsatz von langlebigen ICs, die eine hohe Reparaturunabhängigkeit dieses Schreibers gewährleisten.

Halle 27, Stand 681

Leserdienst 40

#### Jacques Arber AG, 4053 Basel

Auf unserem Stand an der ILMAC zeigt die Firma *Silverson Machines Ltd.*, England, eine eindruckliche Auswahl ihrer Produkte. Als führender Spezialist im Bau von Industrie-Mischern für das Labor und die Produktion, für das chargenweise wie auch für das kontinuierliche System, in der chemischen, kosmetischen, pharmazeutischen, Nahrungsmittel- und in anderen Industrien, vermittelt *Silverson Machines Ltd.* ein Bild, wie unter den verschiedensten Bedingungen gemischt, emulgiert, homogenisiert, geliert, suspendiert, solubilisiert, dispergiert und gepumpt werden kann.

Ferner gehört auch der Behälterbau (in allen Variationen) in das Fabrikationsprogramm der 30-jährigen Firma, womit es möglich ist, nicht nur in einem geschlossenen sondern auch in einem unter Druck

oder Vacuum stehenden Behälter zu mischen.

Das Typenprogramm der Mixer umfasst (ohne Spezialtypen):

##### Labormixer

Typ Standard für Mischmengen ab 5 cm<sup>3</sup> bis ca. 8 lt.

Typ Sealed Unit für Mischmengen ab 3 cm<sup>3</sup> bis 2 lt. in mechanisch abgedichteten Behältern (z. B. giftig, ätzend, bakteriell)

Typ L2R für Mischmengen bis ca. 12 lt.

Typ Duplex für zusätzliche Zerkleinerung von groben Feststoffen.

##### Produktionsmischer

Typ Tauchmischer (Mix Mill) für Mischmengen ab ca. 10 lt. bis ca. 20000 lt.

Typ Tauchmischer (Duplex) von 11 kW bis 55 kW

Typ In-Line Mixer (horizontal + vertikal) für Mischmengen ab ca. 1800 lt./h bis ca. 150000 lt/h, Druck bis 2,8 bar zulässig

Typ Flash Mix für Mischgut mit hohem Feststoffanteil

Homogenisiermühle von 37 kW bis 110 kW.

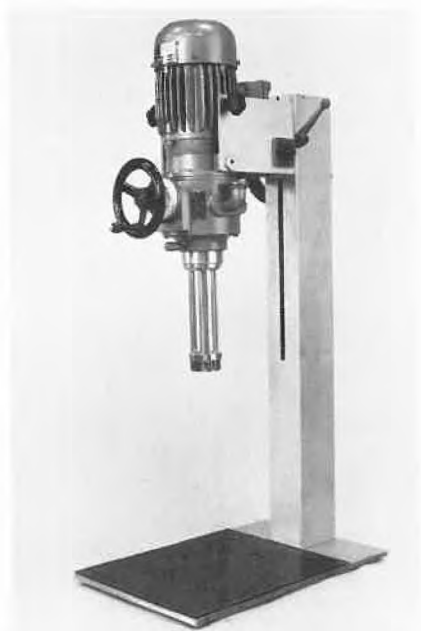
Das Verkaufsprogramm der *Silverson Machines Ltd.* ist so vielseitig, dass nur ein Teil davon, nämlich die wichtigsten Grundtypen, an dieser Ausstellung dem Interessenten zur Prüfung und anwendungstechnischen Diskussion zur Verfügung stehen. Mit diesen Grundtypen wird auf eindruckliche Weise in Form von Vorführungen gezeigt, wie intensiv und in welcher kurzen Zeit das Produkt jeweils gemischt werden kann.  
Halle 22, Stand 313 Leserdienst 41

#### Chemicolor AG, 8802 Kilchberg

##### Mischen in Labor und Produktion

Die Chemcol-Reihe wurde mit einem Laborprogramm ausgedehnt und vervollständigt. Die Type MSO ist mit Luftantrieb oder Gleichstrommotor, stufenlos regelbar, für universellen Laboreinsatz konzipiert. Austauschbare Rührwerkzeuge (Rotor-Stator, Propeller, Dissolver) und mögliche Drehzahlanzeige (MSOG) machen den Chemcol-Labormischer zu einem ausserordentlich vielseitigen Gerät.

Mischen nach dem Rotor-Stator-Prinzip ist eine Technik, deren Vorteile anerkannt sind. Zur richtigen Bearbeitung der gestellten Probleme braucht es gewiegte Techniker mit grosser Erfahrung. Die Mischer von Chemicolor werden dank dieser Erfahrung bei der Vitaminherstellung mit ebensolchem Erfolg eingesetzt wie zum Beispiel beim Verarbeiten



Chemcol Ms 1 CAA-R  
Tischlabormaschine, stufenlos regelbar

von kosmetischen Produkten. Ausserdem stehen die Chemcol-Mischer im Einsatz in der Textil-, Papier- und Lebensmittelindustrie.

Bei allen Typen sind die Mischresultate infolge gleicher Umlaufgeschwindigkeit am Rotor, Prallfrequenz und Prallstärke, reproduzierbar. Der Chemcol-Mischer arbeitet ohne Lager im Tauchteil. Alle Teile, die mit dem Mischmedium in Berührung kommen, sind aus rostfreiem Stahl. Der Chemcol-



Mischkopf YXZET-Y, Statorgehäuse und Rotor

Mischer verarbeitet Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten, Flüssigkeiten mit Feststoffen und Flüssigkeiten mit Gasen.

#### Strahlmischen

Der Y-Kopf beim YXZET-Strahlmischer ist eine neue Konstruktion mit wesentlichen Vorzügen. Verschiedene Einsaug- und Ausstoss-Winkel, optimal ermittelte Durchfluss-Strecke durch die Zwangspassage, Strömungs-Leitflanken, extrem schneller Kreislauf des Mediums ohne jeden Lufteinsog – das sind nur einige der wesentlichen Vorzüge. Strahlmischen mit dem YXZET-Y-System rationalisiert, spart also Zeit und Geld und ergibt Produkte von aussergewöhnlicher Qualität.

Durch die Dosierkammer zwischen Statorrohr und -welle werden problemlos flüssige und gasförmige Zusatzkomponenten in das vorgelegte Produkt eingebracht. Der Austritt erfolgt unterhalb Niveau, kurz oberhalb des Stators. Der starke Sog im Stator bewirkt ein sofortiges Ansaugen und Feinstverteilen dieser Komponenten im Strömungsverlauf. Besonders ideal bei Emulsionen durch problemlose Zugabe der Öl- oder Wasserphase, da sich auch bei steigender Viskosität keine Konzentrationen an Oberfläche oder im Produkt selber bilden können. Die Dosierkammer kann auch zum Reinigen und Sterilisieren von Welle und Statorrohr-Innern verwendet werden. Die YXZET-Ausführung richtet sich ganz nach der Aufgabenstellung. Motorleistung, Drehzahl, Durchmesser des Y-Kopfes (Stator und Rotor), Länge des Tauchteils werden je nach Verfahren ausgelegt. Das bedeutet, YXZET-Y wird individuell und nicht in Serie gefertigt.

Halle 24, Stand 439 Leserdienst 47

#### Hewlett-Packard AG, 8952 Schlieren

HP wird an der ILMAC fast sein gesamtes Programm der analytischen Geräte zeigen. Folgende Gaschromatographen werden ausgestellt:

- 5711A GC mit Doppel-FID und aufgebautem automatischem Probengeber
- 7672A mit einer Kapazität von 99 Proben
- 5840A mit Doppel-FID und dem neuen 7675A Purge and Trap Sampler (Head-space-Analyse)

Aus der Reihe der Flüssigkeitschromatographen,

- das Modell 1084B mit dem variablen Wellenlängendetektor,
- den neuen 1081B mit automatischem Probengeber für bis zu 60 Proben

Als Beispiel für die Serie 3350 der Labor-Automations-Systeme stellt HP das 3353A mit dem 2645A Bildschirmterminal aus. Das System übernimmt die Steuerung des 5711A und des 1081B, integriert die Peaks, berechnet Daten, besorgt die Auswertung und erstellt Statistiken. Erstmals an der Ausstellung in der Schweiz sind die zwei der drei GC/MS-Systeme von HP zu sehen:

- Die B-Version des bewährten 5992 GC/MS-Systems mit Verbesserungen der Hard- und Software, z. B. on-line Beschriftung der Peaks.
- Das Modell 5985A ist das leistungsfähigste Gerät der HP GC/MS-Reihe. Das System ist standardmässig mit CI/EI Ionenquelle ausgerüstet. Die Steuerung und Datenverarbeitung übernimmt das integrierte Datensystem.

Die Einführung des neuen Betriebssystems bringt kürzere Zugriffszeit, Bestimmung signifikanter Peaks sowie die Möglichkeit, bis zu acht 50 M-Byte Plattenspeicher HP 7920A anzuschliessen.

Halle 27, Stand 365 Leserdienst 49

#### Metrohm AG, 9100 Herisau

Metrohm zeigt an der ILMAC 78 eine ganze Reihe von neuen Geräten für die verschiedenen elektrometrischen Methoden und Verfahren in Labor und Betrieb. Der Schwerpunkt liegt auf den beiden «klassischen» Gebieten Polarographie und Potentiometrie: es werden hier die nunmehr erweiterte und ergänzte VA-Gerätreihe, bzw. der Titroprocessor E 636 vorgestellt.

#### Komplette VA-Gerätreihe

Die grosse Reihe von Metrohm-Geräten für die Voltam(pero)metrie (VA) ist durch mehrere neue Geräte (\*) erweitert und vervollständigt worden und umfasst nun:

- Polarecord E 506  
Der bewährte, kompakte Polarograph mit eingebautem Schreiber; das universelle Basisgerät für alle elektrochemischen Aufgaben in Forschung und Analytik.
- \* VA-Detektor E 611  
Ein potentiostatisch arbeitendes Messgerät für kleinste Ströme; zusammen mit der Detektorzelle EA 1096 insbesondere für amperometrische/voltammetrische Detektoranwendungen in der Durchflussanalytik.
- \* VA-Scanner E 612  
Der Funktionengenerator nach den Wünschen des Elektrochemikers; er ermöglicht, die modernen und leistungsfähigen Dreieckspannungstechniken («zyklische Voltammetrie») auf einfache Weise durchzuführen.
- \* VA-Controller E 608  
Das zentrale Steuer- und Kontrollgerät für vollautomatisierte polarographische und (invers)voltammetrische Einzel- und Serienanalysen; das Gerät regelt quazgenau alle Entlüftungs-, Wartezeit- und Spannungsschritte einer Analyse, inkl. Steuerung der automatisierten Elektroden und der selbständig durchgeführten Wiederholungen und Aufstockungen.
- Polarographierstände E 505/E 554  
Die bewährten Stände für die manuell durchgeführten Analysen.
- \* VA-Doppelstand E 607  
Der automatisierte Voltammetrierstand mit 2 Arbeitsplätzen, beide mit der neuen automatisierten HMDE ausgerüstet.

– \* Detektorzelle EA 1096

Die elektrochemische Detektion (ELCD) hat ihre Feuerprobe als hochinteressante Alternative zu herkömmlichen Detektoren in der (HP)LC hinter sich. Mit dem Typ EA 1096 wird nun eine ausgereifte Mikrozelle für alle (HP)LC-Systeme angeboten, mit der die methodeneigenen Vorteile – hohe Nachweisempfindlichkeit (pg-Bereich), geringes Probevolumen ( $\mu$ l-Bereich), hohe Selektivität, geringe Investitionen – auch wirklich ausgenutzt werden können. Die Detektorzelle kann ebenso gut auch selbständig für alle anderen Durchflusstechniken – hydrodynamische Voltammetrie, flow-injection-Analyse usw. – eingesetzt werden. In allen Einsatzarten ist der VA-Detektor E 611 das dazugehörige Strommessgerät für universelle oder selektive Detektion.

– Polarographier-/Voltammetrierzellen

Makrozellen für Probevolumina von einigen zehn ml;

\* Mikrozelle EA 1102, mit der alle polarographischen und voltammetrischen Analysen- und Untersuchungstechniken in Probevolumina von bloss 0,3...1,5 ml durchgeführt werden können.

– Alle Elektroden für die moderne Polarographie und Voltammetrie

In normaler und z. T. auch in miniaturisierter Ausführung sind unter anderem lieferbar:

Quecksilberelektroden, tropfende und stationäre (für manuellen Betrieb)

\* Quecksilberelektrode, stationäre (für automatisierten Betrieb)

Kohlelektroden (Glassy Carbon, Kohlepaste)

Filmelektroden

Edelmetallelektroden (Gold, Platin, Silber)

\* Rotierende Festkörperelektrode (Elektroden-Typ nach Wunsch aus verschiedenen Kohlen oder aus Edelmetall)

Bezugselektroden (Silberchlorid, Kalomel usw.)

*Titroprocessor* E 636

In diesem neuen «Super-Titrator» stecken, synergistisch vereint, die Leistungen der beiden, weltweit bekannten, Metrohm-Geräte Titroprint ( $\cong$  Digital-Titrator) und Potentiograph ( $\cong$  Analog-Titrator). Alle Möglichkeiten, die die moderne Elektronik bietet, wurden wahrgenommen und konsequent in den Dienst des Analytikers gestellt. Der eingebaute 16-bit-Rechner verleiht dem Gerät eine hohe «Intelligenz», die nicht bloss zur Bedienungs erleichterung, sondern vielmehr zu leistungsfähigerer Signalerfassung, Signalaufbereitung und Datenausgabe benutzt wird. Der Titroprocessor E 636 setzt denn auch neue Massstäbe in der potentiometrischen Analytik (Peakerkennung, Peaktrennung, Auswertung usw.). Aber auch die Bedienung ist aussergewöhnlich: Standardbedienungen (Eichen, Routineanalysen, Resultatberechnungen usw.), die durch manuelles, schrittweises Erarbeiten gewonnen und optimiert wurden, können

durch Ankreuzen entsprechender Felder auf eine Karte übertragen werden. Der Titroprocessor führt, nachdem er die angekreuzte Karte «gelesen» hat, selbständig die programmierte Arbeit durch: qualifiziertes Laborpersonal wird so für andere als Routine- und Serienarbeiten freigesetzt. Der Titroprocessor E 636 ist ein Kompaktgerät (keine komplizierten und störenden Kabelbäume zwischen einzelnen Kleinmodulen), er gibt die Analysendaten über einen neuartigen Schreiber/Drucker sowohl in analoger Form (Titrationskurve) als auch in digitaler Form (vollständiges Datenprotokoll inkl. berechnete Resultate in Zahlen und Buchstaben) aus.

Halle 27, Stand 441

Leserdienst 48

**Millipore AG, 8302 Kloten**

An der diesjährigen ILMAC präsentiert Millipore neben traditionellen Filtern und Filteranlagen neue, für alle gängigen Gehäuse passende Patronen vor. Ebenfalls neu sind Patronenfilter aus PTFE mit gefalteter Struktur. Spezielles Augenmerk kann auf das Pellicon Ultrafiltrationssystem gerichtet werden. Ein System, welches erlaubt, Mikroorganismen und Viren zu reinigen oder zu ernten. Ebenfalls können damit hochmolekulare Substanzen konzentriert und/oder entsalzt werden.



Für den Sterilitätstest sei auf das Steritest-System und dabei besonders auf die Neuentwicklung «Sterisolustest» hingewiesen. Lyophilisate in Vials können damit im geschlossenen System in einem Arbeitsgang getestet werden.

Halle 26, Stand 145

Leserdienst 50

**Kontron AG, 8048 Zürich**

Kontron 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 sieben Fabrikationsstätten, wovon sich drei in der Schweiz befinden. Von den über 1500 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, wel-

che 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
- Elektronik
- Medizintechnik

Nachfolgend werden einige wichtige Geräte und Produkte aus dem Kontron-Analytik-Programm kurz vorgestellt.

*Eigenprodukte von Kontron für die Gesamtausstattung 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 ausgestattet, welche auf Tastendruck abgerufen werden können. Die Einstellung der Parameter: Umlaufgeschwindigkeit, Zeit, Rortemperatur 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 geräuscharmen 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 auswechselbaren 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 mikroprozessorgesteuerten 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 Identifikations-System an den Kassetten erlaubt Probenverarbeitung von mehreren Benutzern.

Nach denselben Gesichtspunkten ist der neue *Beta-Scintillationszähler* MR 300 aufgebaut, welcher mit oder ohne Probenkühlung erhältlich ist.

Aus dem weiteren Kontron-Produktionsprogramm sind vor allem die *Fluorometergeräte* 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 pro-

grammierbarer *Aminosäuren-Analysator* (Liquimat III) der mittleren Preisklasse hergestellt.

Besonders hervorzuheben im Kontron-Programm sind die *Uvikon-Spektralphotometer*. 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 und der günstige Preis.

*Geräte für die Chromatographie, speziell für die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie*

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.

Mit dem Programm Laborbedarf versucht Kontron sämtliche im Labor gebräuchlichen Artikel zu vermitteln z. B.:

- Laborhilfsgeräte (z. B. Precisa-Waagen)
- diverses Zubehör
- Verbrauchsmaterial
- Spezialchemikalien

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.

**Halle 27, Stand 231/241 Leserdienst 53**

### Weidmann + Sohn, 8702 Zollikon

*Olympus-Mikroskope an der ILMAC 78*

Unsere Olympus-Mikroskope haben sich in der Schweiz seit Jahren gut eingeführt. Ein hoher Qualitätsstandard, eine hervorragende Optik und ein günstiger Preis sind die Merkmale dieser Mikroskope.

Die Neuheiten für die ILMAC 78 sind:

*VMF und VMT Stereomikroskope*

Die neue Optik der VM-Stereomikroskope liefert ein helles, kontrastreiches und verzerrungsfreies Bild. Damit lassen sich Oberflächen und Präparate aller Art schnell und zuverlässig beurteilen. Die Verwendung von Systemzubehör erleichtert den Ausbau der Instrumente. Durch die Verwendung gleicher Bauteile konnte ein sehr interessanter Preis erreicht werden.

*IMT-Umkehrmikroskop*

Das ausbaufähige Umkehrmikroskop von Olympus mit der neuen Idee. Für den Phasenkontrast wird der Phasenring nicht mehr wie bisher im Objektiv angebracht, sondern in der Zwischenbildebene eingesetzt. Dadurch können die in der Grundausrüstung

verwendeten Hellfeldobjektive anstatt teurerer Spezialobjektive verwendet werden. Ebenfalls neu in unserem Programm sind:

*Flexible und starre Endoskope*

Diese Instrumente dienen der zerstörungsfreien Kontrolle von schwer zugänglichen Oberflächen in Behältern, Reaktorgefässen, Turbinen, Ventilen etc. Damit lassen sich Korrosionsschäden oder andere Defekte, z. B. ohne langwierige Demontage eines Gerätes, rasch und zuverlässig erkennen.

Aus dem bewährten Mikroskopprogramm stellen wir aus:

*BH- und CH-Mikroskope*

Diese fortschrittlichen Mikroskopserien haben sich in der Chemie, Medizin, Industrie und den Schulen bestens bewährt. Eine funktionsgerechte Form, ein grosser Bedienungskomfort und ein vielfältiges Zubehörprogramm zeichnen diese Präzisionsinstrumente aus.

*Vanox-Forschungsmikroskop*

Das universelle Mikroskop. Olympus hat dafür den Superweitwinkelkopf entwickelt, der ein um 252% grösseres Gesichtsfeld als normale Weitwinkeloptiken aufweist. Die überaus robuste Konstruktion, eine überragende Optik und die guten Ausbaumöglichkeiten sind die Eigenschaften dieses modernen Hochleistungsmikroskopes.

**Halle 27, Stand 445 Leserdienst 54**

### Sotax AG, 4008 Basel

Die neuentwickelte *Disotest-Apparatur* dient zur Bestimmung der Auflösengeschwindigkeit (Freigabe, dissolution rate) von Wirkstoffen aus festen Arzneiformen.

In vielen Fällen ist die Geschwindigkeit der *Auflösung* massgeblich für Geschwindigkeit und Ausmass der biologischen Resorption («bio-availability»). Dieser Teilschritt kann mit Hilfe des Disotest *in vitro* unter genau standardisierten Bedingungen untersucht werden. Andererseits können diese Bedingungen in einem weiten Bereich reproduzierbar variiert werden, um eine optimale Anpassung an *in-vivo*-Bedingungen zu erzielen. Der Apparat liegt das Prinzip der «Kolonnenmethode» zugrunde: Das Testobjekt (Tablette, Dragee, Kapsel) befindet sich in einer klein-volumigen Zelle, welche von einem Lösungsmittel-Strom durchflossen wird. Das Lösungsmittel wird im Disotest auf die gewünschte, einstellbare Arbeitstemperatur (normalerweise 37°C) erwärmt. Die pulsierend strömende Flüssigkeit bewirkt den Abtransport des gelösten Wirkstoffs, zugleich aber die Agitation des Mediums, so dass keine zusätzlichen Rühr- oder Schüttelvorrichtungen erforderlich sind. Die Durchflussgeschwindigkeit wird durch eine Mehrfach-Kolbenpumpe erreicht, deren Fördermenge nahezu unabhängig vom Strömungswiderstand ist. Bei der Konzeption wurde besonderen Wert gelegt auf: Robustheit im täglichen Einsatz, einfache Bedienung, optimale Standardisierbarkeit und Anpassungsfähigkeit.

Disotest weist 6 Zellen auf, kann aber auf Wunsch auch als kleinere Einheit geliefert werden. Jede Zelle kann separat in Betrieb genommen werden. Aus den ausgeschalteten Zelleneinheiten läuft das Thermostatwasser automatisch ab. Die Agitation kann in weiten Grenzen und reproduzierbar durch die Wahl der Durchflussgeschwindigkeit und die Art des Flüssigkeitseintritts vorgewählt werden. Wahlweise kann jeweils frisches Lösungsmittel aus einem Vorrat oder ein fixes Volumen im Kreislauf umgepumpt werden; die Umstellung wird durch ein standardisiertes System von Teflonschläuchen und -Kupplungen erleichtert. Die Apparatur ist im Baukastenprinzip gebaut und nach Funktionsgruppen aufgeteilt. Die Grundausrüstung: Disotest-Gerät und Mehrfach-Kolbenpumpe kann ergänzt werden mit UV-Ausrüstung, Fraktionensammler, Zeitprogrammgeber, Mikroprozessor etc.

**Halle 27, Stand 547 Leserdienst 55**

### Carbagas, 3097 Liebfeld-Bern

Die Aktivität der Carbagas umfasst neben der Herstellung von technischen und medizinischen Gasen auch die Fabrikation von Gasen hoher Reinheit und Gasmischen höchster Präzision für wissenschaftliche Anwendung und Eichzwecke. Für den optimalen Einsatz unserer Gase und unseres Materials steht ein Stab von Beratungsingenieuren für die Bereiche Forschung, Elektronik, Medizin und Biologie zur Verfügung.

Unser Stand an der ILMAC gibt einen allgemeinen Überblick über Carbagas und speziell über folgende Produkte aus unserem Lieferprogramm:

- *Gase und Gasmische*, lieferbar in Flaschen unterschiedlicher Grösse oder flüssig in Behältern, gegebenenfalls per Tankfahrzeug.
- *Präzisions-Druckminderer und Zubehör* für die verschiedensten Anwendungen von Gasen und Gasmischen in den Bereichen Physik und Chemie.
- *Zentrale Gasversorgungsanlagen* konzipiert nach dem neuesten Stand der technischen Entwicklung für höchste Ansprüche hinsichtlich Sicherheit und Ein-



fachheit im Betrieb, Zuverlässigkeit und Platzbedarf.

- *Tiefemperatur-Material* für den Transport, die Lagerung und Verteilung von Flüssiggasen wie Helium, Stickstoff, Sauerstoff und Argon sowie für die Anwendung in der Cryobiologie und -physik.
- *TBT-Chromatographen* speziell entwickelt für die Analyse von Reinstgasen und Präzisions-Gasgemischen.

Halle 24, Stand 227

Leserdienst 56

### Brown Boveri & Cie, 5401 Baden

#### *Mobiles BBC-Umweltschutzmesslabor*

Vielfältige behördliche Auflagen bezüglich der Emission von Schadstoffen bedingen eine qualitative und quantitative Erfassung solcher Emittenten. Es sind da Messungen notwendig, die häufig einen erheblichen Aufwand an analytischen Geräten, Installationen und geschultem Personal erfordern. Eine entscheidende Verringerung dieses Aufwandes lässt sich erreichen, wenn die einzelnen Messgeräte, zu einem integralen Messsystem zusammengefasst, als Einheit an den Messort gebracht werden können. Das mobile BBC-Umweltschutzmesslabor ist so konzipiert, dass jedes beliebige Gerät zur Messung von Schadstoff-Emissionen schnell und problemlos in das Messsystem eingebaut werden kann. Die daraus resultierende Flexibilität macht es möglich, das BBC-Umweltschutzmesslabor mit einem Minimum an Aufwand für Montage und Eichung jedem Messproblem auf dem Gebiet der Emissions- und Immissionsüberwachung anzupassen.

Die Leistungsfähigkeit des mobilen BBC-Umweltschutzmesslabors wird abgerundet durch ein Bedienungspersonal, das sich durch mehrjährige Erfahrung bei der Lösung der unterschiedlichsten Messprobleme an allen Arten thermischer Anlagen einschlägige Spezialkenntnisse erworben hat. Die Firma BBC ist gern bereit, im Interesse des allgemeinen Umweltschutzes dieses know how auch Interessenten ausserhalb des angestammten BBC-Kundenkreises zur Verfügung zu stellen und bietet ihre Dienstleistung zur Durchführung aller einschlägigen Emissions- und Immissionsmessungen im In- und Ausland an.

#### *Aufbau und Funktion des BBC-Umweltschutzmesslabors*

Das Gehäuse des Messlabors ist in Leichtbauweise aus Aluprofilen nach dem System von LKW-Aufbauten gefertigt und thermisch isoliert. Angebaut und mit einem Rolladen verschliessbar ist ein belüfteter Gasflaschenraum zur Aufnahme von Betriebs- und Kalibrationsgasen in Druckflaschen. Das Dach ist begehbar und kann zur Aufstellung von Messgeräten (Schwebstaub, meteorolog. Daten) dienen. Die Abmessungen L = 4,2 m, B = 2,0 m, H = 2,2 m sind in erster Linie durch Anforderungen für den LKW-Transport bestimmt. Kranösen an Aluprofilen des Unterbaues ermöglichen ein schnelles und gefahrloses

Beladen und Entladen des Transportfahrzeuges bzw. das Aufstellen am Einsatzort. Der Innenraum des Containers ist unterteilt in einen kleinen klimatisierten Arbeitsraum (siehe Bild) mit Kapelle für nasschemische Arbeiten, Arbeitstisch, dem 19"-Rack mit Analysengeräten, zentraler Strom- und Gasversorgung und einen Serviceraum zur Wartung der Geräte mit separater Temperaturregelung über ein Kühlaggregat.

Die analytische Einrichtung zur quantitativen Bestimmung der Abgaszusammensetzung besteht im wesentlichen aus den Teilen:

- Messgasentnahme und Messgasaufbereitung
- Kalibriersystem
- Analysenmonitoren.

Die Erfassung und Registrierung von Messdaten erfolgt in 2 getrennten, parallel geschalteten Systemen,

- a) in analoger Form mit einem 6-Kanal-Linienschreiber und einem Punktdrucker für 12 Messstellen,
- b) mit dem Datensystem HP 3052. Dieses besteht aus einem Scanner für 20 Messkanäle (+ 20 Steuerstellen), Analog-Digitalwandler, Timing-Generator, Digitaluhr, graphisches Bildschirmterminal, Floppy-Disc und dem Rechner 9825 als Zentraleinheit.

Der flexible Aufbau des Analysensystemes erlaubt eine schnelle und problemlose Anpassung an die jeweilige Messaufgabe.

Vorhandene Messgeräte können eingebaut und am Versorgungs- sowie am Datensystem angeschlossen werden.

Das BBC-Umweltschutzmesslabor benötigt als einzigen externen Anschluss eine elektrische Zuleitung (3-phasig, 25 A).

Aufgrund der günstigen Abmessungen ist der Container einfach per LKW oder Bahnwagen zu transportieren.

Halle 24, Stand 227

Leserdienst 57

### H. Lüdi & Co., 8052 Zürich

#### *arwa, Armaturenfabrik*

#### *Wallisellen AG, 8304 Wallisellen*

Auf einem Gemeinschaftsstand zeigen Lüdi & Co. und arwa ihre Labor-Armaturen-Programme.

Lüdi & Co. hat sich auf Ausrüstungen für technische und hochreine Gase spezialisiert, arwa auf Laborarmaturen für flüssige Medien und Gase. Die Programme beider Firmen ergänzen sich gegenseitig ohne Überschneidungen. Zudem benützen beide Firmen den bewährten, an der ETH und der UNI Zürich zur Norm gewordenen Steckanschluss. Dies gewährleistet dem Benutzer grösstmögliche Beweglichkeit und beliebigen Anschluss von Zusatzarmaturen beider Programme.

#### *H. Lüdi & Co.*

Neu zeigen Lüdi & Co. eine diffusionsfreie Versorgungsanlage für hochreine Gase. Die Druckreduzierung an der Batterie-Anlage wie auch die Druckeinstellung am

Arbeitsplatz erfolgt über Faltenbalg-Druckminderer. Auch die Labor-Auslaufarmaturen sind mit Metall-Faltenbälgen ausgerüstet. Die weitgehende Ausschaltung von nicht metallischen Dicht- und Werkstoffen gewährleistet die Reinheit des durchfliessenden Mediums.

Die seit Jahren im Fabrikationsprogramm geführten und vor allem in der Gaschromatografie eingesetzten Doppelstufen-Reduzierventile haben eine grundlegende Wandlung erfahren. Äusserlich besticht das neue Reduzierventil durch den fortschrittlichen Design, die kompakte Bauart und das leichte Gewicht. Aber auch die Funktionen konnten durch den Einbau neuer Komponenten wesentlich verbessert werden.

Neu sind auch die Hochleistungs-Reduzierventile Typ GL. Die Baukasten-Konstruktionsweise erlaubt universelle Anwendungsmöglichkeiten. Die federbelasteten oder servogesteuerten Hochdruck-Kolben-Reduzierventile können für Arbeitsdrücke bis 250 bar eingesetzt werden. Ein Membran-Reduzierventil der gleichen Typen-Reihe wird für grosse Durchflussleistungen verwendet.

Ein Merkmal der Lüdi-Erzeugnisse ist die grosse Service-Freundlichkeit.

#### *arwa*

arwa tritt mit ihrem neuen, nach modernsten Erkenntnissen konzipierten Laborarmaturenprogramm zum ersten Mal an die Öffentlichkeit. Das Sortiment wurde für das Grossobjekt «Uni-Zürich» ausgewählt und ist bereits für weitere Objekte devisiert.

Das vollständige Programm trägt dem allgemeinen Wunsch nach Standardisierung und Straffung, unter Beachtung der einschlägigen Fachnormen und Usancen, in hohem Masse Rechnung.

Es basiert auf einfacher Kombination weniger Grundelemente, welche mit dem eingangs erwähnten einheitlichen Steckanschluss verbunden sind. Als Zubehör stehen zahlreiche Kupplungselemente zur Kombination mit bereits vorhandenen Anschluss-elementen zur Verfügung.

Das seit Jahren bewährte Oberteil nach URS-Norm Sanitär sowie neue Griffformen und eine klare Beschriftungskonzeption sorgen für Sicherheit bei der Bedienung.

Für berührungsarme Betätigung steht ein breites Sortiment von Spezialbatterien zur Verfügung. Als Novum in der Branche wird die neue elektronische Steuerung «arwa-tronic» für berührungslose Armaturenbetätigung gezeigt, welche mit dem im Sektor «Sanitär» bewährten Mischern

- arwa-therm
- arwa-tempera
- arwa-trend

kombiniert wird.

Alle gezeigten arwa-Produkte tragen durch guten Design, qualitativ hochwertige Beschichtung und höchste Servicefreundlich-

keit den ästhetischen und qualitativen Anforderungen des modernen Laborbaus besondere Rechnung.

Halle 26, Stand 367/368 Leserdienst 58

### Chemisches Laboratorium Dr. L. Herzfeld, 4055 Basel

Ein Dienstleistungsbetrieb auf dem Sektor Chemie stellt sich an der ILMAC 78 einem grösseren Fachpublikum vor.

1964 wurde das Institut gegründet. Die Gründung erfolgte aus der Erkenntnis heraus, dass die Chemie in allen Sparten der Industrie Eingang gefunden hat. Nicht überall sind aber die Voraussetzungen für die sinnvolle Anwendung von Chemikalien, chemischen Prozessen und analytischen Verfahren gegeben. Ein neutrales Labor, welches Probleme auf diesem Sektor zu lösen imstande ist, entsprach einem echten Marktbedürfnis.

Das Hauptgewicht der Tätigkeit des Chemischen Laboratoriums verlagerte sich sehr schnell auf die angewandte Analytik. Moderne Methoden ermöglichen die Lösung verschiedener Probleme in den verschiedensten Bereichen der Industrie.

Die Vorteile eines neutralen Laboratoriums sind darin zu sehen:

- Entlastung des eigenen Betriebes
- Hilfe an Firmen, welche kein entsprechend eingerichtetes Labor besitzen
- Übertragung von Methoden einer Industriesparte im Analogieschluss auf andere Industriesparten

Die Vorteile sind klar ersichtlich; der Kunde braucht sich nicht speziell zu instrumentieren. Probleme lassen sich nicht immer mit traditionellen Methoden lösen, und Anregungen aus ganz anderen Bereichen wirken fruchtbar. Die Investition ist nur begrenzt nötig (leasing). Neben staatlichen Institutionen braucht es neutrale private Laboratorien.

Halle 26, Stand 263 Leserdienst 59

### Bran & Lübke, D-2000 Norderstedt

#### Betriebstitriergerät

Automatische diskontinuierliche Titration im 6-min-Zyklus, dadurch optimale Genauigkeit bei sparsamem Reagenzienbedarf. Der übersichtliche Aufbau in zwei Einheiten - Steuerteil/Analysatorteil - sowie die leichte Austauschmöglichkeit einzelner Baugruppen sichern problemlose Bedienung, Wartung und Anpassung an unterschiedliche Betriebsverhältnisse. Über die vorhandenen Standardapplikationen - m-Wert, p-Wert, Härte, Resthärte, Säure- und Laugenkonzentration - hinaus, bietet das Titrometer U die Vorteile der eigenen betriebsinternen Applikation: Maximal 3 Schlauchdosierpumpen (Probe, Pufferlösung, Titriermittel) sowie 1 zeitgesteuertes Magnetventil für z.B. Verdünnungsflüssigkeit; elektrometrische Endpunktindikation mit wählbarer Titrationsrichtung (steigendes oder fallendes Potential) und einstell-

barem Titrationsendpunkt; ausführliche Rechenanweisung zur Ermittlung von Bereichen und Konzentrationen; kontinuierlicher Messwertausgang: 0...20 mA.

#### Natriummessgerät

Kontinuierlich arbeitender Betriebsanalysator zur Bestimmung von Natriumspuren in reinem Wasser. Der Probenkreislauf wird über ein Überlaufgefäss mit integrierter Probenangelsicherung geführt. Eine geringe

Menge fliesst nach Pufferzugabe zur Messkette mit ionensensitiver Elektrode. Zugunsten grosser Empfindlichkeit und hoher Reproduzierbarkeit wird die Messzelle sehr genau thermostatisiert; Quer- und Rückdiffusion sind durch Konstruktion und Anordnung vermieden.

Eine periodische automatische Kalibrierung sorgt für Langzeitstabilität.

Messumfang: 3 Dekaden.

Untere Messgrenze: 0,1 µg Na/l.

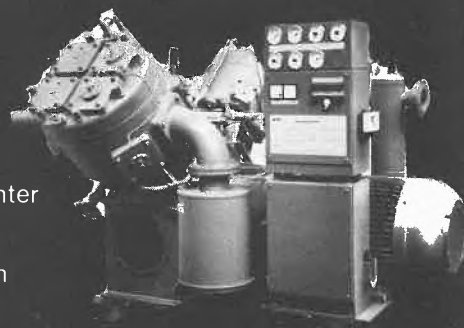
## Pumpen



### z.B.

Normchemiepumpen  
ISO 2858  
Spaltrohrmotorpumpen  
Säurepumpen  
Wärmeträgerölpumpen  
Abwasserpumpen  
Pumpen für die Haus- und  
Industrietechnik

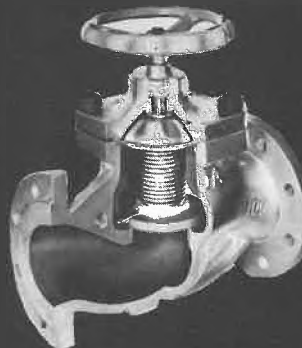
## Kompressoren



### z.B.

ölfreie Trockenlaufverdichter  
Turbokompressoren  
Kolbenkompressoren  
Rotationsvakuumpumpen  
Gebläse

## Armaturen



### z.B.

Chemiearmaturen  
Faltenbalgventile  
Membranventile  
Kugelhähne  
Sicherheitsventile  
Filter usw.



Projektierung  
Beratung  
Verkauf und Service  
KSB Zürich AG, Limmatstrasse 50,  
8031 Zurich, Tel. 01 44 99 33

**KSB ZÜRICH AG**

Halle 24, Stand 425

Kompakte Bauweise für Montage im Betrieb, dabei sichere Trennung zwischen Analysator und Steuerteil.

#### Gasanalysator – HF/HCl –

Kontinuierliche Probenahme bei diskontinuierlicher Absorption der Messkomponente in einer Pufferlösung. Im 6 min Rhythmus wird die Messlösung der Messzelle zugeführt und eine neue Charge Pufferlösung in das Absorptionsgefäß dosiert. Spezifische Messung ohne Einfluss von Störkomponenten durch Wahl der entsprechenden ionensensitiven Elektrode und durch Abstimmung der Pufferrezeptur auf die Betriebsverhältnisse. Optimale Reproduzierbarkeit der Potentialmessung im nicht fließenden Medium durch thermostatisierte Messzelle.

Messumfang:

2 Dekaden zwischen  
0,2...2000 mg HF/Nm<sup>3</sup> oder  
10...10000 mg HCl/Nm<sup>3</sup>

Problemlose Aufstellung und Bedienung durch Gliederung des Gerätes im Analysator und Steuerteil, Verbindung über steckbare Mess- und Steuerkabel. Behälter für Kalibrierlösungen im Analysator eingebaut.

Halle 26, Stand 575

Leserdienst 61

#### Miele AG, 8958 Spreitenbach

##### Miele-Spezial-Reinigungsautomaten zum Reinigen und Trocknen von Laborglas

Moderne und rationell arbeitende Geräte sind heute für den reibungslosen Ablauf unentbehrlich. Sie arbeiten schneller, zuverlässiger und helfen bei der Lösung von Personalproblemen.

Die universelle Einsatzfähigkeit der Miele-Laborglas-Reinigungsautomaten liessen sie zu den meistverkauften Laborglas-Spülautomaten Europas werden.

Die dezentrale Aufbereitung von Laborglas, d.h. die Reinigung direkt im Automaten am Arbeitsplatz, bietet wesentliche Vorteile: keine Glasverwechslung, wenig Glasbruch, geringerer Glasumlauf, programmierte Reinigung.

Die Miele-Laborglas-Reinigungsautomaten arbeiten in allen Arten von Labors, in Apotheken sowie im Urologie-Bereich. Sie sind auch auf den Stationen zur Reinigung von Waschbeckeneinsätzen oder z. B. für OP-Schuhe eingesetzt.

Die Miele-Laborglas-Reinigungsautomaten werden durch Programmkarten oder durch Zweiknopfautomatik mit separater Temperatureinstellung gesteuert. Der grosse Vorteil dieser Steuerungen besteht darin, dass eine vielfältige und praxisnahe Programmgestaltung möglich ist. Zudem ist bei der Programmkarten-Steuerung eine Fehlbedienung durch Hilfskräfte ausgeschlossen. Möglichst viel Laborglas in einer Charge zu reinigen ist die Forderung jedes Laboranten. Die Miele-Modelle sind serienmässig mit einem Oberkorb und einem Unterkorb aus Edelstahl ausgestattet. Da-

durch ist ein sehr grosses Fassungsvermögen gegeben.

3 Breitstrahl-Spülarms mit richtungsjustierten Düsen sorgen über und unter den beiden Körben für einwandfreie Reinigung des Laborglases.

Halle 26, Stand 362

Leserdienst 62

#### Mercatura AG, 4010 Basel

##### Vetter KG, D-6837 St. Leon-Rot 2

- Vetter Hochgeschwindigkeits-Tischzentrifuge Typ 60, 10000 U/min (über 10000 × g) für Ausschwingarbeitsköpfe 4 × 100 ml
- Gekühlte Tischzentrifugen von Vetter Typen 70 und 71, 4°C bei 4200 U/min, (3161 × g) für Omniträger-Ausschwingarbeitsköpfe
- Vetter Hochgeschwindigkeits-Kühlzentrifuge ZK-4 (70000 × g) mit neuer regelbarer Schnellbremseinrichtung
- Neue Gradientensteuerung zur Vetter Hochgeschwindigkeits-Kühlzentrifuge ZK-4
- Universalkühlzentrifuge ZK-6 (61 Fassungsvermögen bei 6459 × g)
- Neue Schüttelmaschine W4
- Heidelberger Colloidmühlen (Original Bloch-Rossetti)
- Neukonstruierte Präzisions-Hochdruck-Feinregelventile nach DIN 477 für Gase und Flüssigkeiten
- Neukonstruierte HPLC Fertigsäulen von HPLC Technology Ltd
- Corning Glas-Chromatographiesäulen druckbeständig bis 55 bar
- Schlaufenventile mit Einspritzung für die HPLC
- Infrarot und Ultraviolett Spektrometerzubehör von SPECAC
- Parker CPI-Verschraubungen und Ventile

Halle 27, Stand 261

Leserdienst 63

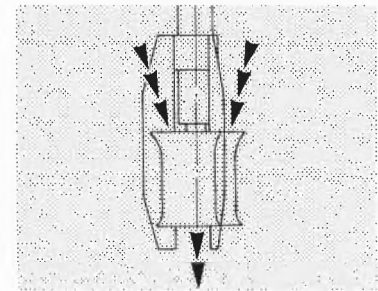
#### Skan AG, 4009 Basel

**Stop It®**, das Sicherheits-Pipettiermundstück  
Stop It® ist ein Sicherheits-Pipettiermundstück und schützt vor Pipettierunfällen.

Das kürzlich von *Gelman* auf den Markt gebrachte Sicherheits-Pipettiermundstück **Safe®** für Kleinvolumen-Pipetten (1 ml oder weniger) hat sehr rasch grossen Anklang gefunden. Als logische und oft verlangte Weiterentwicklung folgt heute mit **Stop It®** ein ähnliches Mundstück für Pipetten sämtlicher Kaliber; bis 50 ml oder mehr.

Das Geheimnis des hohen Sicherheitswertes liegt in der kreisrunden Scheibe, welche den Mund vor Pipetteninhalt abschirmt. Sie enthält ein echtes, nylonverstärktes, bakterien dichtes und wasserabstossendes Membranfilter. Es lässt Luft ungehindert durchtreten, ist für Bakterien, Verunreinigungen und unfreiwillig aspirierte, wässrige Flüssigkeit aber eine undurchdringbare Schranke. Der mit **Stop It®** erzielte Sicher-

## Die beste Mischung YXZET-Strahlmischer für alle Industrien



CHEMIECOLOR AG

Abt. Maschinen Tel. 01-715 21 21  
Seestr. 42 Telex 52194 cckil ch  
8802 Kilchberg

Leserdienst 64

heitsgrad ist sehr hoch, übersteigt doch die zum Durchsaugen wässriger Flüssigkeiten erforderliche Kraft das Saugvermögen des Mundes um das Doppelte. Die Anwendung ist denkbar einfach; das konische Ende der kreisrunden Scheibe wird in den Pipettenhals eingesteckt. Anschliessend wird durch das Mundstück aspiriert und das Auslaufen des Pipetteninhaltes durch Zusammenpressen des weichen Schlauches zwischen Filter und Mundstück reguliert.



Stop IT® schützt wirksam vor akzidentellen Vergiftungen, Verätzungen und Infektionen. Es schützt aber auch die Probe vor Mund- und Speichelkontaminationen. Stop It® gehört zur Standardausrüstung eines jeden Labors, in dem pipettiert wird. Dieses Sicherheits-Mundstück ist in Packungen zu 12 Stück, einzeln verpackt, erhältlich.

Halle 26, Stand 641

Leserdienst 65

### Finnigan AG, 4002 Basel

Finnigan Quadrupol GC/MS Systeme sind weltweit im Einsatz in der Biomedizin, Toxikologie und Pharmakologie, für die Analyse von Drogen und deren Metaboliten, und in der analytischen Chemie.

Das Modell 4000, welches wir an der ILMAC zeigen, hat sich bestens als anspruchsvolles Routineinstrument in obigen Anwendungen bewährt. Das Gerät ist mit umschaltbarer Elektronenstoss- und Chemischer Ionisationsquelle ausgerüstet, und zeichnet sich weiter durch Gebrauch von gepackten und Kapillarsäulen in der Standardversion aus. Als grosse Neuheit stellen wir gleichzeitig die positive/negative Ionen Chemische Ionisationsquelle (PNICI) vor. Das erste, kommerziell erhältliche LC/MS Interface ermöglicht den Anschluss von Flüssigchromatographen jeder Art. Diese komplementäre Technik erlaubt die massenspektrometrische Bestimmung von Proben, die schwierig via GC-MS zu analysieren sind. Zudem kann das LC/MS Interface auch als Direktproben-Einlass-System verwendet werden.

Ein besonderes Vergnügen ist es uns, das Incos System 2300 vorzuführen. Diese Datenverarbeitungsanlage wurde speziell für die Automatisierung von Massenspektrometern entwickelt und kann an sämtliche Typen MS angeschlossen werden (Quadrupol und/oder Magnetsektorfeld-Geräte, Hoch- und Niederauflösung). Weitere Vorzüge dieses Datensystems sind die simultane Datenerfassung und Datenverarbeitung (Foreground/Background), Steuerung von gleichzeitig mehreren Massenspektrometern, MID und genaueste Massenzuordnung, eine NBS (National Bureau of Standards) Bibliothek mit 25000 Spektren, sekundenschnelle Spektrensuche und -vergleiche in der Bibliothek, automatische Diagnose und Kalibration der Massenspektrometer, und vieles mehr.

Halle 27, Stand 541 Leserdienst 70

### Otto Amrein, 4124 Schönenbuch

Neu für Dünnschichtchromatographie: Strich und Punkt Auftragegerät TLC 3 für höchste Anforderungen an Auftrage- und Repetiergenauigkeit.

Dieses Präzisionsgerät stellt die Weiterentwicklung des Vorgängermodells TLC 2 dar, das sich in ganz Europa in Labors und Instituten im täglichen Gebrauch befindet und sich hierbei einen hervorragenden Namen gemacht hat.

Dank dem Fortschritt auf dem Gebiete der digitalen Elektronik, wurde das neue Gerät mit der Möglichkeit ausgerüstet, X-beliebige aufzutragende Volumina exakt vorzuprogrammieren und auch beliebig zu wiederholen.

Über Kodierschalter geregelte Steuermodulen mit modernster Elektronik erlauben Analysegenauigkeiten für höchste Anforderungen und sind auch nach Jahren jederzeit genau reproduzierbar, was für gewisse

Anwendungsfälle sehr wertvoll sein kann. Zur Verwendung gelangen die bekannten *Hamilton*-Präzisions-Spritzen beliebigen Kalibers, die mittels des voreinstellbaren Dekadenschalters, von 1-999 Promille programmiert werden können.

Die Auftragungen können punkt- oder strichförmig bis zu einer Länge von 200mm ausgeführt werden.

Mit dieser zusätzlichen Einrichtung und einigen weitem Detailverbesserungen wird der Anwendungsbereich des TLC 3 gegenüber seinem bewährten Vorgänger nochmals um ein erhebliches Mass gesteigert.

Halle 26, Stand 483 Leserdienst 71

### Hausmann Pumpen, 8055 Zürich

*Zuverlässige Dosier- und Förderpumpen*

Die stopfbuchslosen Sera-Doppelmembran-, Kolben-Doppelmembran- oder Metall-Membranpumpen mit Leistungsbereichen von 1-8000 l/h und Drücken von 500-1 bar haben sich in vielen Anlagen der schweizerischen Industrie und des Auslandes bewährt. Die robusten Konstruktionen eignen sich sowohl für alle Dosieraufgaben, wie auch zum Fördern von Säuren, Laugen, Aufschlämmungen, Suspensionen, d. h. praktisch aller aggressiven, abrasiven, giftigen oder radioaktiven Medien.

Alle von den Fördermedien berührten Werkstoffe werden auf der Basis einer über 25 jährigen Erfahrung den jeweiligen Anforderungen angepasst. Die Leistung wird stufenlos von Hand, mittels elektrischer oder pneumatischer Stellantriebe (Hubweg), über Regelgetriebe oder mittels Gleichstrommotoren und Thyristorsteuerungen (Hubzahl) geregelt. Der Vorteil der meist durch Drehstrommotoren angetriebenen Dosieraggregate mit Hubwegregelung liegt in einer konstant hohen Hubfrequenz, welche auch bei kleinsten Impfmengen eine hohe Hubfolge und damit beste Durchmischung sichert (pH-Durchflussneutralisation, Ultrafiltration/Umkehrosmose, mengenproportionale Dosierung für Trink- oder Abwasseranlagen etc.). Die Dosiergenauigkeit liegt auch bei variablen Saug- und insbesondere Druckhöhen bedeutend günstiger als bei Magnetpumpen; so werden auch höhere Leistungs- und Druckbereiche erzielt.

Die erforderlichen Armaturen aus beständigen Kunststoffen oder Metallen, wie Schwimmer-, Druckhalte-, Überström- oder Rückschlagventile, Pulsationsdämpfer, wie auch diverse Regelsysteme werden mitangeboten. Die umfassende technische Beratung sichert bei allen Sera-Förder- und Dosieranlagen das einwandfreie Aufstellen, eine zweckmässige Leitungsführung und richtiges Dimensionieren aller Anlagenteile. Für weniger kritische Medien eignen sich die einfachen und zuverlässigen Sera-Kolben- oder Plungerpumpen, ausgeführt in Kunststoffen oder Edelmetallen.

Grössere Fördervolumen von Säuren, Laugen und weiteren aggressiven Medien wer-

den mit den dauerhaften Chemie-Kreiselpumpen *Schmitt* oder den *Wernert*-Normpumpen gefördert, lieferbar aus PE, PP, PVDF, VA-Stählen, Hastelloy, mit verschiedenen Kombinationen von Gleitringdichtungen.

Das Lieferprogramm umfasst ferner neue Filterpresspumpen, selbstansaugende, verschleissarme Dia-Kreiselpumpen, trockenlaufsichere Chemie-Tauchpumpen, Magnet-Kreiselpumpen, Kompaktlöseanlagen für Fällmittel, Kalkmilch; Düsen, Abwasser-Tauchmotorpumpen, Kompakt-Fäkalienanlagen, Klein-Kreiselpumpen, Schwimmsauger, Druckerhöhungsanlagen hapumat.

Halle 22, Stand 103 Leserdienst 72

### Trigress AG, 6300 Zug

Trigress AG zeigt an der ILMAC 78 unter dem Motto «Trigress steuert Medien» zwei Schwerpunktprogramme:

1. Armaturen für die chem. Verfahrenstechnik
2. Ventile und Pneumatik für die Automationstechnik

#### *Armaturen*

Verschraubungen in rostfreiem Edelstahl in einem wohlhabgewogenen, marktgerechten Sortiment werden das erstmal an einer Messe gezeigt. Auf grosses Interesse dürften auch die 3-teiligen, Edelstahlkugelhahnventile zum Einschweissen stossen, die dank den patentierten, drehbaren Schweissanschlüssen helfen, 30 % Montagezeit zu sparen. Eine absolute Neuheit sind die patentierten Schenker-Rohrverbindungen für den rationellen Rohrleitungsbau. Ein Trennen der Rohre genügt - kein Schweissen, Gewindeschneiden oder Einwalzen erforderlich.

Messing-Kugelhähne sind nach wie vor gefragt als sicheres Absperrorgan mit hoher Durchflussleistung. Trigress AG zeigt das bekannte, vielfältige RB-Kugelhahnprogramm. Neu dabei sind die SVGW-geprüften Gaskugelhähne mit Perbunandichtungen.

#### *Ventile und Pneumatik*

Wer an Ventile denkt, meint Bürkert. Aus dem kompletten Ventilprogramm, bestehend aus Magnetventilen, Schieberventilen, Kolben- und Membranventilen stechen einige Hits heraus: Das heute noch unerreichte Bürkert-Kompaktventil in 4/2-Wege Funktion Typ 420; der einfache und daher günstige SEV-Ex-Schutz für Bürkert-Magnetventile sowie spezielle Ventile für die Analysetechnik und für medizinische Geräte. Ferner zeigt Trigress die neuentwickelten Bürkert-Kunststoffventile für die chemische Verfahrenstechnik. Für die Aufbereitung von Druckluft bietet Trigress AG die Luftwartungsgeräte von Teknova an, deren Modul-Baukastensystem Schule gemacht hat. Zur Regulierung der Bürkert-Zylinder zeigt Trigress verschiedene Modelle von Drosselrückschlagventilen in den

Größen M5-R1/2". Daneben sind auch noch weitere Pneumatik-Elemente zu sehen. Elektronische Bauteile wie Relais, Annäherungsschalter sowie Schallpegelmessgeräte runden das Programm ab.

Halle 24, Stand 331 Leserdienst 73

### Oertli AG, 8307 Effretikon

Diese seit 25 Jahren in der mechanischen Aufbereitungs- und Verfahrenstechnik tätige Firma präsentiert Maschinen und Apparate einiger von ihr vertretenen weltweit bekannter Werke.

Condux-Mühlen verkörpern den neuesten Stand der Zerkleinerungstechnik in allen Feinheitsbereichen. Es werden sowohl die einzelnen Mühlen als auch komplette Mahlanlagen für Normalbetrieb, Betrieb unter Schutzgas für explosive Stoffe und Betrieb mit Stickstoffzufuhr für temperaturempfindliche Produkte (Kaltmahlung) geliefert. Engelsmann Siebmaschinen, Mischer, Förderaggregate und Laborprüfgeräte helfen in deren weitgefächertem Typenbereich jedes Problem lösen. Diese bewegliche Firma liefert nebst dem erwähnten Standardprogramm auch auf das jeweilige Verfahren zugeschnittene Sonderapparate.

K-Tron Soder ist auf dem Gebiet der gravimetrischen und volumetrischen Dosierung führend. Die verschiedenen Dosierbandwaagen und Kombinationen für universellen Einsatz erfüllen höchste Genauigkeitsansprüche dank der Massenmesszelle und der 100% digitalen Steuerung. Die neue Differential-Dosierwaage ermöglicht höchste Genauigkeit auch bei kleinsten Dosierleistungen.

Für die volumetrische Dosierung stehen je nach erforderlicher Dosiergenauigkeit Geräte mit Doppelschnecken oder Einfachspiralen zur Auswahl. Selbst für schwierigste Produkte kann ein geeignetes Dosiergerät angeboten werden.

Netzsch-Rührwerkskugelmühlen sind auf dem Gebiet der Nass-Feinstmahlung ein Begriff. Je nach Einsatzzweck ist eine auf das Problem zugeschnittene Maschinen-Type lieferbar. Nebst den vertikal arbeitenden Maschinen sind neu seit einiger Zeit horizontal arbeitende Typen im Programm, welche sich bei der Lösung spezifischer Probleme mit Erfolg bewähren.

Die Firma Oertli AG verfügt über einen modern ausgebauten Versuchsstand. Hier werden praxisnahe Versuche durchgeführt, wodurch die wirtschaftlichste Problemlösung erarbeitet werden kann.

Halle 24, Stand 421 Leserdienst 74

### Adolf Kühner AG, 4052 Basel

*Laborapparatur für die Bestimmung der Explosionsgrößen brennbarer Stäube*

Die Verarbeitung explosionsfähiger Stäube in Fabrikationsanlagen erfordert Schutzmassnahmen, zu deren Dimensionierung eine genaue Kenntnis der Explosions-Kennzahlen der verwendeten Stäube eine Grundvoraussetzung ist. Die vorliegende Labor-

apparatur liefert, bei wesentlich geringerem Aufwand, vergleichbare Kenndaten zum Grossversuch.

Die Explosionskammer ist kugelförmig und wird in den Volumina 5 l, 10 l und 20 l aus rostfreiem Stahl angefertigt. Ein Piezo-Druckaufnehmer misst den Explosionsverlauf. Die Werte des maximalen Explosionsdruckes und des grössten zeitlichen Druckanstieges werden elektronisch gespeichert und angezeigt. Der eigentliche Prüfvorgang erfolgt automatisch: Füllen des Vorratsgefässes mit Druckluft, Freigabe der Druckmessenrichtung, Start eines Schnellschreibers, Aufwirbelung des Staubes und Zündung der Explosion. Bajonettverschlüsse und Schnellkupplungen an der Kugel vereinfachen die Handhabung bei der Reinigung.

Halle 26, Stand 369 Leserdienst 75

### Novasina AG, 8050 Zürich

*Materialfeuchtemessungen im Labor und im Betrieb mit der registrierenden Messbrücke Modell SMT*

Für Fabrikationsprozesse, in welchen hygroskopische Materialien hergestellt werden oder in Labors, wo Produkte auf ihr Verhalten in der Lager- und Gebrauchsumgebung untersucht werden sollen, eignet sich die registrierende Feuchte- und Temperatur-Messbrücke SMT besonders gut und wird sowohl im Forschungslaboratorium wie auch im Betriebslaboratorium und für die Fabrikationsüberwachung im Betrieb eingesetzt. Je nach Messaufgabe können an den SMT-Schreiber entsprechende Messgeber angeschlossen werden, die entweder nur die relative Gleichgewichtsfeuchte oder auch gleichzeitig die Temperatur des Materials erfassen. Die Anpassung an verschiedene Messbereiche oder an die Messwertauflösung wird durch steckbare Bereichseinheiten und auswechselbare Skalen gewährleistet.

Feuchtemessbereiche: von 2...20% rGF bis 5...100% rGF (auch 74...100% rGF für  $a_w$ -Wertmessungen)

Temperaturmessbereiche: -20... +80°C, -20... +40°C

Registrierung: Jeder Messwert einzeln durch Handschaltung oder beide Messwerte sequentiell durch automatische Umschaltung

Im Übrigen: Mit den meisten Messgebern können Sie auch die relative Feuchte und die Temperatur der Umgebungsluft messen.

Halle 26, Stand 551 Leserdienst 76

### Garlock AG, 8400 Winterthur

Wir zeigen an unserem Stand einen repräsentativen Querschnitt sämtlicher, in Chemiebetrieben verwendeten Dichtungsarten. Es werden folgende Produkte ausgestellt, teilweise eingebaut in Schnittmodellen:

O-Ringe, PTFE O-Ringe, PTFE-umhüllte O-Ringe, Wellendichtungen, P/S-Seals,

P/S-Lippen, Dichtungsplatten, gestanzte Dichtungen, PTFE-umhüllte Dichtungen, Spiraldichtungen, kammprofilerte Dichtungen, Stopfbüchspackungen, GRAFOIL-Dichtungen, -Ringe, Gummiformteile, PTFE-Halbzeug, PTFE-Produkte.

Im weiteren werden folgende Erzeugnisse gezeigt:

- Ciclo-Dichtungsschneider für Flachdichtungen
- Pack-Boy-Packungszuschneider für Stopfbüchspackungen
- Packungszieher
- Garseal-Absperrklappen
- Gar-Tork-Handradgetriebe, Gar-Tork-Pneumatik-Antriebe
- Garflex-Kompensatoren, Gylon-Kompensatoren, PTFE-Faltenbälge
- Garflo-Pumpe.

Als Neuheit zeigen wir:

Garseal Silent Rückschlagventil Serie 605/606

Sie haben auch Gelegenheit, am Stand unsere erfahrenen Produkte-Spezialisten für die Lösung Ihrer speziellen Dichtungsprobleme zu konsultieren.

Halle 24, Stand 423 Leserdienst 77

### Henry A. Sarasin AG, 4010 Basel

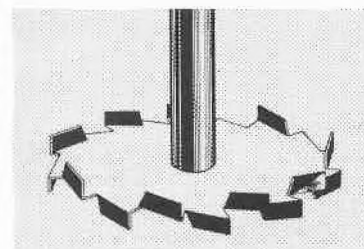
Im Vordergrund steht immer das Bestreben, unser Verkaufsprogramm zu erweitern, zu ergänzen und den Bedürfnissen unserer Kundschaft anzupassen. Für Neuheiten müssen wir daher stets ein waches Auge haben, und wir freuen uns, Ihnen nachstehend einige «High-Lights» zu nennen:

*Durrum und Biotronik*

Mit den Aminosäuren-Analysatoren von Durrum und Biotronik sind wir in der Lage, Problemlösungen anzubieten. Vier Grundgeräte stehen zur Wahl je nach Anforderungen und Budget.

## Die beste Mischung

### MIRAP-Dissolver/ Rührwerke für alle Industrien



## CHEMIECOLOR AG

Abt. Maschinen Tel. 01-715 21 21  
Seestr. 42 Telex 52194 cckil ch  
8802 Kilchberg

Leserdienst 78

**Dionex-Ionen-Chromatographen**

Wohl hatten wir dieses Gerät bereits anlässlich der letzten Pro Aqua-Pro Vita an unserm Stand. Dem grösseren «Chemiker-Publikum» freuen wir uns es heute vorzustellen.

**Burkard-«Koolspin»-Kühlzentrifuge**

Nunmehr ist die von uns lang ersehnte Kühlzentrifuge, die sehr interessante Eigenschaften aufweist. (z. B. bis 16000 UpM, 20000 g, gegen  $-20^{\circ}\text{C}$ , usw.) lieferbar, und wir zweifeln nicht daran, dass sie auch auf Ihr Interesse stossen wird.

**Lovibond-McCrone-Mikronisiermühle**

Diese handliche Labormühle gelangt überall dort zum Einsatz, wo kleine Mengen rasch gemahlen werden müssen – und zwar bis zu einer «Grösse» von  $0,1\ \mu\text{m}$ .

**Hati-Diluter und Dispenser**

Die beliebten Hook & Tucker-Geräte erscheinen verfeinert und teilweise in neuem Kleid.

Die Allen Kontroll- und Ausleuchtgeräte und -spiegel, Ampullen- und Flüssigkeitsprüfgeräte, sowie Fiberskope, usw., die Advanced Osmometer und Kryoskope, die Durrum SF-Spectrophotometer, Ionenaustauschharze, Fittings, usw., die Hunterlab Glanz-, Farb- und Farbdifferenzmessgeräte, die Marius Chlor-o-Counter – Linie und Calcium Titratoren brauchen wohl kaum noch erwähnt zu werden.

Unsere seit vielen Jahren bewährten Lovibond-Tintometer Analysenverfahren und die visuellen Farbmessgeräte sind bekannt. Noch zu wenig verbreitet sind jedoch deren sehr preisgünstigen Lovibond-Präzisionsküvetten (Vis, UV, IR). Stanhope-Seta und Poulten, Selfe – Lee (PSL) sind bekanntlich seit Jahren in Petroleum Test Equipment, in Aräometern und Viscosimetern führend.

Endlich möchten wir noch das Jean Wirtz-Programm, Maschinen und Ausrüstungen für das metallographische Labor, in Erinnerung rufen.

Halle 27, Stand 315

Leserdienst 82

**J. Grandjean, 4153 Reinach****E-T-A elektronischer Strömungswächter**

Der elektronische Strömungswächter A-3-U/2R der Firma Ellenberger & Poensgen GmbH überwacht gasförmige, flüssige, pulverförmige oder zähflüssige Medien und arbeitet nach dem kalimetrischen Prinzip. Die Strömungsmessung erfolgt ohne me-

chanisch bewegte Teile und ist von Rohrenweiten unabhängig. Der Messkopf kann in Druckleitungen bis 350 bar eingesetzt werden.

Zum sicheren Betrieb von Kühl-, Schmier- oder Hydrauliksystemen muss fast immer der Durchfluss einer Mindestmenge garantiert werden. So kann der Strömungswächter auf jeden Schaltwert zwischen 1 mm/s und 5 m/s bei Flüssigkeiten und 50 mm/s und 10 m/s bei Gasen eingestellt werden.

In Kühlkreisläufen muss ausser der Strömung häufig auch noch die Temperatur des Mediums überwacht werden. Unzulässige Temperaturerhöhungen werden von der Variante A-3-UT signalisiert.

Für explosionsgefährdete Medien ist das Gerät A-3-U/Ex entwickelt worden.

Halle 25, Stand 641

Leserdienst 83

**Krüger + Co., 9113 Degersheim**

Unser Verkaufs-Programm umfasst Messgeräte zur Bestimmung von Feuchtigkeit, Temperatur, Druck, Strömung, Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Niederschlag, Verdunstung etc., und zwar vom einfachen Kontroll-Messgerät bis zur kompl. Fernmessanlage. Ausserdem stellen wir Materialfeuchte-Messgeräte her (für Holz, Baustoffe, Textil, Getreide etc.). Neu führen wir auch optische Geräte in unserem Lieferprogramm.

An der Ausstellung zeigen wir sehr viele Instrumente aus unserem Angebot. Einerseits Geräte, die sich schon seit Jahren bewährt haben, dann aber auch einige Neuheiten.

Besonders hinweisen möchten wir auf folgende Instrumente:

- Kombierter Messwertgeber für Windrichtung und -geschwindigkeit, Typ 1458 W 30, kleine Bauform, geringes Gewicht, sehr niedere Anlaufwerte der Messelemente (0,2 m/s)
- Linienschreiber für Windrichtung und -geschwindigkeit, Typ 14841, Wachspapierregistrierung, Registrierdauer 31 Tage, geringer Papiervorschub (20 mm/h) sehr feine Aufzeichnung
- Aneroidbarometer mit Digitalanzeige, Typ 488, mit kapazitivem Druckaufnehmer
- Elektronischer Taschenrechner Typ 767, mit Feuchtemessprogramm
- Digitale Windgeschwindigkeits- und Windrichtungs-Fernmessanlage, mit LED-Anzeige und Digitaldrucker, für

Zweidrahtübertragung, Typ FA 474 (Messwertübertragung beispielsweise über zweidrahtige Telefonleitung bis zu max. 5 km)

Besonders erwähnen wir jedoch unser Stereo-Projektions-Mikroskop. Damit kann ein Objekt auf die Leinwand im Kofferdeckel des Geräts projiziert werden. Dieses Bild ist räumlich (drei-dimensional). Die Optik des Geräts ist steckbar. Somit kann entweder die Optik die Stereo-Projektion (Vergrösserung bis  $120\times$ ) oder eine Optik für zweidimensionale Projektion (Vergrösserung bis  $600\times$ ) verwendet werden. Der grösste Vorteil des Geräts ist, dass mehrere Personen gleichzeitig das Bild dreidimensional betrachten können.

Lassen Sie sich anlässlich der Ausstellung das Projektions-Mikroskop unverbindlich vorführen.

Halle 27, Stand 653

Leserdienst 84

**Comptronix AG, 8810 Horgen****Sord-Computer Serie M100**

Der M100 Heim-Computer kann von jedermann in der leicht erlernbaren BASIC-Programmiersprache bedient werden. Programme und Daten werden auf dem eingebauten Bildschirm (flickerfreie 24 Zeilen à 64 alphanumerische Zeichen) eingeblendet. Programme können direkt verändert werden, ohne zeitraubendes Ausdrucken und Assemblieren.

Verschiedene Anschlüsse erlauben die Kommunikation mit der Aussenwelt: 8 digitale, über Opto-Koppler gesicherte Eingänge und 8 Relais-Ausgänge bilden das Prozess-Interface; 2 analog-Eingänge für Messgrössen werden im Laboratorium geschätzt; über eine RS-232-Schnittstelle können über Modem ein Grossrechner angesprochen oder mit Freunden über einen akustischen Koppler Programme und Daten ausgetauscht werden.

Am eingebauten S-100 Mikro-Bus können Peripheriegeräte wie graphische Farb-Bildschirme angeschlossen werden.

Musikfreunde kann man mit dem eingebauten 2-Oktaven-Lautsprecher entzücken oder verärgern.

An zwei mit 300 resp. 1200 Baud betriebene Kassetten-Interfaces können gewöhnliche Haushalt-Kassetten-Geräte angeschlossen werden.

Der Preis für ein alles umfassendes System mit 16 K RAM-Speicher beträgt ca. Fr. 4000.-.

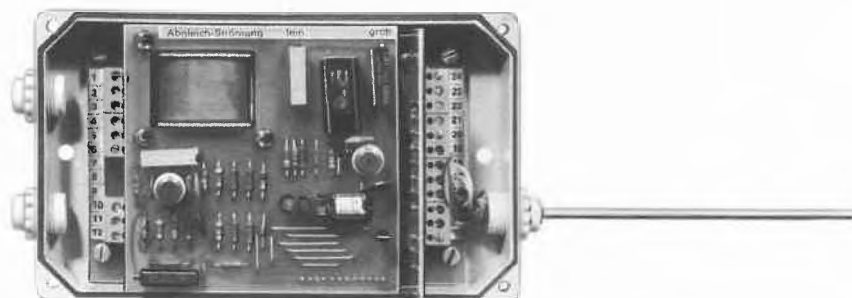
Halle 27, Stand 543

Leserdienst 85

**Alfa-Ingenieurbureau AG, 4310 Rheinfelden**

Unsere Schwerpunkte für diese Messe: Mischen, Pumpen, Trennen, Industriearmaturen.

Spezialmaschinen für die Lack-, Farben- und Chemische Industrie, Elektrorührwerke in Norm- und Sonderausführungen,



Rotationsbegaser für Umwälzung und wirkungsvollen Eintrag gasförmiger Medien, Dekantierzentrifugen für die kontinuierliche Fest-/Flüssigtrennung, Vibrationsiebmaschinen, Kreiskolben- und Kreiselpumpen aus Edelstahl, elektrische Fasspumpen, Industriearmaturen.

Laborgeräte aus unserem Programm wie Magnetrührer, Rührmotoren, Dispergiergeräte, Prüfgeräte für die Lack-, Farben- und Chemische Industrie finden Sie auf der Surface, am Stand der Firma *Erichsen AG*, Rheinfelden, in Halle 23, Stand 931, Stand-Tel. 061/268417.

#### Mischen

Dissolver, Pastenreiber, Planetenmischer, Wirbelmischer, Rührwerkskugelmühlen, Ein- und Dreiwalzenstühle, Maschinen für Produktion und Labor, hydraulische oder mechanische Antriebe.

Auf unserem Messestand sehen Sie einige Sonderausführungen für den Laborbereich.

*Hersteller:* Officine Meccaniche Molteni, Senago/Milano/Italien

Elektrorührwerke mit Schraubenpropeller, Randpropeller, Ringpropeller, Scheibenrührer, Kreuzbalkenrührer, Schaufelrührer, Ankerrührer, Blattrührer, Gitterrührer, Wendelrührer, Fingerrührer. Auch in Dichtflanschausführung, Aufsetzrührwerke, Schnell- und Langsamläufer, mit Getriebe oder Variator. Als neues Mischorgan wird der Sigma-Rührer vorgestellt. Im Einsatz zeigen wir das Rotationsbegasungssystem Rotabega.

*Hersteller:* Erwin Stelzer, Rührtechnik, Warburg/BRD.

#### Pumpen

Kreiskolbenpumpen, Kreiselpumpen und Freistrompumpen aus Edelstahl.

*Hersteller:* F. Stamp KG, Hamburg/BRD  
Elektrische Fass- und Behälterpumpen für Säuren, Laugen, dünn- und dickflüssige Medien.

*Hersteller:* Karl Lutz, Wertheim/BRD

#### Trennen

Dekantierzentrifugen (Schnelldekanter) für die kontinuierliche Trennung fest/flüssig, 2- und 3-Phasen-Ausführung, auch druck- oder gasdicht. Auf unserem Stand zeigen wir ein Plexiglasmodell. Vom gleichen Hersteller werden Bandpressfilter für den industriellen Einsatz angeboten.

*Hersteller:* Flottweg-Werk, Vilsbiburg/BRD

Separatoren (Vibrationsiebmaschinen) zum Sieben und Klassifizieren flüssiger, pastöser, schlammförmiger, feiner und grobkörniger Produkte.

*Hersteller:* Sweco-Europe SA, Nivelles/Belgien

#### Industriearmaturen

Unser Industrie-Armaturen-Programm umfasst eine komplette Reihe von modernen Absperrorganen in den verschiedensten Werkstoffen für alle industriellen Anwendungen im Nennweitenbereich von 10 bis 1200 mm.

Einsatzgebiete: Chemie, Papierindustrie, Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie,

Abwasseranlagen, Energieanlagen, Textilindustrie.

#### Hersteller:

Worcester Valve Co Ltd, Haywards Heath/England

Kugelhähnen hand, pneumatisch und elektrisch betätigt

Keystone Valve BV, Breda/Holland

Absperr- und Drosselklappen, hand, pneumatisch und elektrisch betätigt

Univam, Peter Janssen-Weets KG, Wildeshausen/BRD

Rückschlagventile

AZ-Armaturen GmbH & Co KG,

Schonach/BRD

Kükenhähnen hand, pneumatisch und elektrisch betätigt

Halle 24, Stand 327      **Leserdienst 86**

### Manometer AG, 6285 Hitzkirch

#### Ferngeber-Manometer Typ 89

Bei dem heutigen Stand der Automatisierung in der Verfahrens- und Prozessmesstechnik ist die Fernübertragung von Messwerten auch in der Druckmessung zwingend notwendig geworden.

Zur Lösung dieser Aufgabe werden häufig Drucktransmitter eingesetzt, die z. B. in der Genauigkeit auf hohem technologischem Stand sind, deren Preis allerdings auch relativ hoch ist. In den meisten Fällen setzt man neben der «black box» des Transmitters zur Vor-Ort-Anzeige ein Manometer ein.

Als Ergänzung zur Transmittertechnologie schliesst das neu entwickelte WIKA-Ferngebermanometer Typ 89 eine Lücke bei den Druckmessumformern. Unter Verzicht auf extreme Genauigkeit, die in vielen Anwendungsfällen überdimensioniert ist, wurde ein äusserst preiswertes Gerät mit Vor-Ort-Anzeige und mit elektrischer Messwertübertragung (Stromsignal 0–20 mA oder 4–20 mA) entwickelt.

Die Messwertübertragung geschieht induktiv durch einen selbststeuernden Oszillator, also reibungs- und rückwirkungsfrei und somit wartungsfrei. Das Signal wird direkt am Druckmessglied und nicht erst an der

Zeigerachse abgenommen. Deshalb entfallen bei der Übertragung alle durch das mechanische Zeigerwerk bedingten Fehlerquellen.

Der Messfühler kann an alle Druckmessglieder angeschlossen werden, also an Bourdon-, Kapsel- und Plattenfedern. Der Ferngeber ist dadurch in allen Druckbereichen zwischen 10 mbar und 10000 bar (6 Zehnerpotenzen!) in der Klasse 1,0 einsetzbar. Die Elektronik (gedruckte Schaltungen auf Platinen) wurde so dimensioniert, dass sie in Druckmessgeräte der NG 100 und 160 eingebaut werden kann. In den Druckbereichen, in denen Bourdonfedern eingesetzt werden, wird die Elektronik in das Solidfrontgehäuse eingebaut, so dass grösstmögliche Sicherheit gewährleistet ist.

Bei der Entwicklung wurde auch grosser Wert auf den Bedienungskomfort gelegt. So sind die Präzisionspotentiometer zur unabhängigen Einstellung des Nullpunktes und des Messbereiches seitlich in der Kabeldose bequem zugänglich. An dieser Stelle sitzt auch die Prüfklemme. An ihr kann, ohne Unterbrechung der Signalübertragung, vor Ort der Strom überprüft werden. Das Gerät ist gegenwärtig in 3- und 4-Leiter-Technik lieferbar, die 2-Leiter-Version ist in Vorbereitung. Das Konzept basiert auf einem modularen Aufbau. Damit können eine Vielzahl von Forderungen leicht erfüllt werden: Gleichspannungs- oder Netzspannungsversorgung (24V- oder 110/220V); digitale Messwertanzeige; (Ex) is G 5 Ausführung; vergossene Elektronik für flüssigkeitsgefüllte Manometer; Manometer, die für den Einsatz in Zone 0 zugelassen sind.

In einer umfassenden Pilotserie wurden Anwendungsmöglichkeiten in vielen Branchen unter verschiedenen Bedingungen getestet. So hat sich das Ferngebermanometer in der Kraftwerkstechnik, im Schiffbau, in der Heizungs- und Klimatechnik, in der chemischen und pharmazeutischen Industrie, in der Verfahrenstechnik und im Anlagenbau allgemein und in der Gastechik bereits glänzend bewährt. Durch die Konzeption der hohen Flexibilität aufgrund der modernen modularen Technologie konnte sich das Wika-Ferngebermanometer Typ 89 in den genannten Branchen einen festen Platz sichern.

Halle 25, Stand 541

**Leserdienst 87**

### Zimmerli Messtechnik AG, 4125 Riehen

Nebst den seit Jahren vertriebenen Rota-Durchflussmessgeräten wurde das Verkaufsprogramm auf Anfang 1978 mit bewährten Regelarmaturen erweitert. Rotamesser nach dem Schwebekörper-Prinzip mit Glas- oder Metallmesskonen können mit pneumatischen oder elektrischen Transmittern ausgerüstet werden. Der pneumatische Transmitter wurde vereinfacht und verbessert. Er ist eine der Rota-Neuheiten an dieser Messe. Der Schwebekörper-Durchflussmesser Rotaflux ist ein frequenz-



analoger Durchflussmesser. Er eignet sich sowohl zur Durchflussmessung als auch zur Mengenmessung.

Die Palette der Flofix wurde neu durch den verstellbaren Flowmatic-Durchflussregler ergänzt.

Schumacher-Filterapparate für die Filtration von Gasen und Flüssigkeiten, ausgerüstet mit Filtermedien aus Keramik, Kunststoff oder textilen Materialien.

Als Lieferprogramm-Neuheit die GHR-Hochdruckregelventile für Gase und Flüssigkeit in der Ausführung als DOM- oder federbelasteter Handregler.

Ritter-Experimentier-Prüfgaszähler nasse oder trockene Bauart.

Von den HP + HP PTFE-ausgekleideten Stellarmaturen, übrigens eine weitere Neuheit, sei hier nur die Baureihe 500 als tot-raumfreies Kugelventil erwähnt.

Das Standpersonal wird sich freuen, mit Ihnen über die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten dieser Geräte zu diskutieren, um damit einen Beitrag zur Lösung Ihrer Messprobleme zu leisten.

Halle 25, Stand 631

Leserdienst 92

### R. Jutzi, Ingenieur-Büro, Industrie-Vertretungen, 4104 Oberwil

*Vakuum-Misch-, Dispergier- und Homogenisieranlage*

Typ Disho 160: Das Kernstück der Anlage ist ein völlig neuartiger Misch-, Dispergier- und Homogenisierkopf mit diversen, hintereinander angeordneten Arbeitskammern. Dieser kann mit Mischflügeln, Dispergiersätzen sowie Homogenisierwerkzeugen ausgerüstet werden. Für die verschiedenen Aufgabenstellungen lassen sich die Werkzeuge austauschen und kombinieren, so dass die Anlage jedem Produkt angepasst werden kann.

Dank einer hervorragenden Pumpwirkung lassen sich die Produkte nach Herstellung einer Charge restlos aus dem Arbeitsbehälter austragen und auf nachfolgende Abfüllstationen oder entsprechende Lagerbehälter leiten. Damit ein gleichmässiges Mischen und Dispergieren der einzelnen Komponenten gewährleistet wird, ist auch im Arbeitsbehälter ein Rührwerk mit Abstreifer und Mischblättern eingebaut. Die Anlagen sind in drei Grössen lieferbar mit Leistungen von 600 bis 3000 kg/h.

*Granulator-Mischer Typ Gral*

Für Feuchtgranulierung, Befeuchtungsprozesse und Trockenmischungen sowie Desagglomeration infolge Zusammenwirken von Mischarm und Messerkopf. Mischarm und granulatorarm von oben angetrieben, somit keine Kontamination durch Eindringen oder Weiterwandern von Fremdkörpern. Diese Anordnung garantiert, dass keine Teile der Stopfbuchspackungen und andere Unreinigkeiten während des Mischprozesses mit dem Produkt in Berührung kommen. Der ausfahrbare Behälter mit rundem Boden erlaubt eine Reinigung ohne Entfernen des Mischwerkzeuges sowie auch

eine Entleerung und Füllung desselben an irgend einem Ort im Lokal. Nach kürzester Misch- resp. Granulierzeit von ca. 2 bis 6 Minuten kann der Behälter durch ein pneumatisch gesteuertes Ventil direkt in untenstehende Gebinde ausgetragen werden. Heben und Senken des Behälters mittels hydraulischer Hebevorrichtung.

Modelle für 10, 150, 300, 600 und 1200 Liter Vollinhalt.

*Planeten-Mischer*

20–1200 Liter Inhalt mit verschiedenen Rührwerkzeugen. Für grössere Kesselinhalte von 300 bis 1200 Liter dienen die Typen IMH, bei denen der ganze Antriebskopf der Maschine mit dem Rührer und Abstreifer hydraulisch aus dem Kessel nach oben gefahren werden kann.

Heizen und Kühlen sowie Arbeiten unter Vakuum sind möglich.

*Superdestillationsapparate*

Pharmastill – Neuartige Mehrstufen-Hochleistungswasserdestillieranlage mit drei bis acht Destillationskolonnen für Leistungen von 140–13 500 Liter pro Stunde. Dampfeinspeisung nur auf die erste Kolonne. Ohne rotierende Teile ist es möglich nach dem Sterilisieren innert wenigen Minuten ein steriles und pyrogenfreies Destillat von höchster Qualität zu erhalten, das den Erfordernissen der internationalen Pharmakopöe voll entspricht. Die kompakte Bauweise bewirkt kleinen Platzbedarf und trotz massiver Konstruktion kleinste Gewichte.

Thermokompression – Wirtschaftliche Herstellung von Pharmakopöe konformem Destillat, da für eine Destillattemperatur von ca. 25°C kein Kühlwasser benötigt wird. Die solide Bauart, die Sicherheitseinrichtungen und die vollautomatische patentierte Steuerung bieten Gewähr für eine lange Lebensdauer und einen konstanten Dauerbetrieb ohne Überwachung. Stündliche Leistungen von 15 bis 5000 Liter.

*Dissolver*

Diese Schnellmischer zum Lösen, Dispergieren, Emulgieren und Mischen werden mit Antriebsleistungen bis 500 PS in verschiedenen Regelbereichen ausgeführt. Als besonderes Merkmal gilt die eingebaute Drehzahlautomatik, die in Abhängigkeit der Viskosität des Mischgutes und der Stromaufnahme des Antriebsmotors selbsttätig die Drehzahl auf den optimalen Wert regelt, so dass weder eine Über- noch eine Unterbelastung erfolgt. Sämtliche Grössen werden als Stand-, Einbau- oder Wanddissolver ausgeführt.

Halle 24, Stand 431

Leserdienst 93

### SALVIS AG, 6015 Reussbühl-Luzern

Die Salvis AG, Spezialfirma für Laborapparate und Laboreinrichtungen, ist an der ILMAC 1978 mit einer sehr umfangreichen Auswahl aus ihrem grossen Lieferprogramm vertreten.

Nebst einer ganzen Reihe von neuen Spezialapparaten, deren Generalvertretung die

Salvis von bedeutenden Laborapparate-Herstellern übernommen hat, präsentiert sich das komplett überarbeitete Salvis-Fabrikationsprogramm in ganz neuem, modernem Design. Dank rationalen Produktionsmethoden und grossen Serien sind teilweise massive Preisreduktionen möglich geworden.

Das breite Apparateangebot auf dem Gebiete der elektrothermischen Laborapparate umfasst Trocken- und Brutschränke mit und ohne Luftumwälzung, Vakuumtrockenschränke, gekühlte Brutschränke, CO<sub>2</sub>-Brutschränke, Wärmeschränke bis 400°C, Grosstrockenschränke, Laborgeschrirrtrockenschränke, Muffelöfen, Infrarobrenner, Wasser- und Ölbäder, Heiz- und Hystologieplatten.

Die TSW-Schrankreihe wurde nach oben mit einem Typ 700 lt erweitert, ebenfalls mit Chromnickelstahl-Innenkasten und elektronischer Temperatur-Regulierung.

Die neuen, sehr preiswerten runden und kubischen Wasserbäder in Chromnickelstahl, ergänzt durch Schüttelbäder zeichnen sich durch hohe Temperatur-Genauigkeit aus.

Selbstverständlich entsprechen sämtliche von der Salvis AG vertriebenen Apparate den schweizerischen Sicherheitsvorschriften.

Seit Jahren ist die Salvis Generalvertreterin der

*Heidolph KG, Kelheim, BRD*

Diese Firma verfügt über ein umfassendes Geräte-Sortiment zum Rühren, Mischen, Verdampfen und Umwälzen sowie Laborpumpen aller Art. Neu im Sortiment finden sich u.a. Kühlwasserpumpen sowie eine neuartige patentierte Hebevorrichtung für Öl- und Wasserbäder.

Im Bestreben, den Kunden der Salvis ein qualitativ hochstehendes, möglichst abgerundetes Sortiment an Labor-Apparaten anbieten zu können, hat sie der Verkaufsabteilung weitere General-Vertretungen renommierter Branchenfirmen angegliedert:

– *Hotpack International, Philadelphia, USA*  
Salvis hat einzelne Spitzenprodukte dieser führenden Firma auf dem Laborapparate-Sektor übernommen u.a. Klimaschränke, Gekühlte Bäder, Schüttelbäder und CO<sub>2</sub>-Brutschränke. Letztere dürften gegenwärtig wohl als modernste und führendste Produkte auf dem Weltmarkt angesprochen werden. Eingebaute Selbstdekontaminations-Systeme, vollautomatische elektronische Steuerungen mit je separater Digitalanzeige für Temperatur, CO<sub>2</sub>-Gehalt und Luftfeuchtigkeit entsprechen in jeder Beziehung dem allerneuesten Stand der Regeltechnik.

– *Sigma-Laborzentrifugen GmbH, Osterode, BRD*

Die Inhaber der Firma Sigma/Christ verfügen über langjährige Erfahrung auf dem Gebiete des Labor-Zentrifugensbaus. Die neuartige, gefällige Bauweise

des breiten Labor-Zentrifugen-Sortimentes, sowie die günstigen Preise werden bestimmt das Interesse vieler Kunden finden.

– *Tamson NV, Zoetermeer, Holland*

Tamson-Thermostat-Bäder sind seit Jahren ein Begriff für Genauigkeit und Zuverlässigkeit.

#### Laboreinrichtungen

Auf dem Gebiete der Laboreinrichtungen stellt die Salvis AG das bewährte Freitragersystem «Multilab» mit mobilen Unterbauten im Raster 45, 60, 90 und 120 mm aus. Zu sehen sind Wand- und Mittelische mit Reagenztaufbauten und Medien-Kanälen, sowie eine Kapelle mit Explosionsklappe, entlüftetem Unterbau und Glasschieber mit Fallsicherung.

Halle 26, Stand 335      **Leserdienst 94**

#### E. Renggli AG, 6343 Rotkreuz

Diese führende Firma auf dem Gebiete der Planung und Einrichtung moderner Laboratorien präsentiert im grosszügig und übersichtlich konzipierten Stand an der ILMAC ihren Tätigkeitsbereich «Laborapparate».

Nach Themen gegliedert sind ausgestellt: Laborglasreinigung und -Trocknung, Wasseraufbereitung, Wasser-Rückkühlung, Brut- und Trockenschränke, Heissluftsterilisatoren, Wärme-Kältethermostaten, Zentrifugen, Wasserbäder, Autoklaven und Gefrierdrying.

#### Neuheiten

Alten Bräuchen folgend benützt Renggli jeweils die ILMAC, um neue Apparate und Geräte erstmals der breiten Öffentlichkeit vorzustellen. Die Neuheiten-Palette ist diesmal besonders vielseitig und attraktiv:

#### Renggli-Laborgeschirrspülautomat LGSA 140 II

als Weiterentwicklung des bewährten Modells 140 L, mit folgenden hauptsächlichen Neuerungen:

- 15 vollautomatische Programme mit Programmstatusanzeige
- Spültemperatur des Klar-, Vorspül- und Reinwasserspülens einstellbar 55–95°C
- Mischventil Warm/Kaltwasser serienmässig eingebaut
- neues Pumpensystem zur Verhinderung von Laugenverschleppung
- selbstregenerierendes Filtersystem
- erhöhte Waschkraft (Wasserumwälzung)
- noch servicefreundlicher

#### Renggli-Laborgeschirrtrockner LGTS 140

Mit der zweiten Generation des bisherigen Geschirrtrockenschrankes stellt Renggli einen neuen Typ mit wesentlich verstärkter Trockenleistung vor.

Die Basis bilden Innen- und Aussengehäuse des Geschirrspülautomaten, so dass in Form und Design eine absolute Übereinstimmung der beiden Geräte erreicht wird. Das langlebige Radialgebläse bringt im Leerlauf ca. 300 m<sup>3</sup> Luft pro Stunde, so dass auch bei voll beschicktem Schrank das Erreichen

der gewünschten Trockentemperatur im ganzen Schrankraum und damit eine kurze Trockenzeit gewährleistet sind. Weitere Vorteile: der Innenkasten aus rostfreiem Stahl 18/10 und der von vorn auswechsel- und waschbare Luftfilter mit einer Filterfläche von 450 cm<sup>2</sup>.

Laborgeschirrspülautomat und Laborgeschirrtrockenschrank werden durch die Verzinkerei Zug AG, Zug hergestellt – die bewährte Zuger-Qualität auch im Labor erfolgreich.

Neu im Seral-Programm die *Revers-Osmose-Anlagen Typen RO*, kombiniert mit Mischbett-Vollentsalzung. Diese sinnvolle Kombination einer Filtereinheit arbeitet nach dem Prinzip der Revers-Osmose. Sie hat die Aufgabe, den grössten Teil der im Wasser aufgelösten Salze auszuscheiden. Die Kapazität des nachgeschalteten Ionenaustauschers wird dadurch um ein Vielfaches vergrössert.

#### Wasser-Rückkühler Huber

Mit der Steigerung der Betriebskosten für Kühlwasser gewinnt die Wasserrückkühlung zunehmend an Bedeutung. Die vorgestellte neue Generation Wasserrückkühler entspricht deshalb einem echten Bedürfnis. Die Geräte sind durchnormiert und in 11 standardisierten Baugrössen von 600 bis 85000 Watt Leistung lieferbar.

Besondere Merkmale: Raumsparende Bauweise – Temperaturregulierung, Niveauekontrolle, Tank und Umwälzpumpe sind serienmässig eingebaut. Es wurde hier erstmals ein Programm vom Tischgerät bis zu Industriegrösse auf dem genau gleichen Funktionsprinzip realisiert.

Die Huber-Geräte beweisen im weiteren mit ihren Bad- und Umwälzthermostaten, dass grosse Leistung auf kleinem Raum Platz findet.

Vor einiger Zeit hat Renggli die Generalvertretung der Runne-Zentrifugen übernommen. Das Angebot reicht von der kleinen Zentrifuge 6 × 15 ml für das Kleinlabor bis zur grossen Kühlzentrifuge mit einer Kapazität von 6 × 500 ml.

Neu im Programm die *vielseitig verwendbare Eurofuge 78* mit den Einsatzmöglichkeiten 4 × 85 ml, 8 × 15 ml, 18 × 7 ml oder 36 × 5 ml. Ein Leichtmetall-Gussgehäuse sorgt für äusserste Laufruhe.

Die Gilowy-Grossreinigungsautomaten vervollständigen das Angebot an Geräten für die Laborglasreinigung, ebenso wie die in der Praxis bewährten Renggli-Pipetten-Reiniger im Baukastensystem. Die einzelnen Elemente (30 × 30 cm) lassen sich je nach Bedarf zu beliebigen Normkombinationen zusammenbauen.

Die Seradest-Ionenaustauscher/Vollentsalzungsgeräte produzieren «chemisch reines Wasser» schneller und wirtschaftlicher als im Destillationsverfahren. Die formschönen Mischbett-Geräte in druckloser (S-Geräte) und druckfester (SD-Geräte) Ausführung müssen nicht selbst regeneriert, sondern lediglich die Patronen ausgetauscht werden. Die hervorragende Wasserqualität (bis

0,1 µS) und die grosse Kapazität zwischen zwei Regenerationen bei den Seradest-Geräten werden durch die besondere Geräte-Konstruktion erzielt: Das Rohwasser wird von oben über die Mischbettharze geleitet, daher keine Wirbelungen und keine Harztrennung.

Bei den Ehret-Laborwärmeapparaten, Baureihe 2000, wird besonderen Wert auf Sicherheit und wirtschaftlichen Betrieb gelegt. Die Isolation ist durchwegs so dimensioniert, dass minimale Wärme- und damit Energieverluste entstehen. Alle Geräte sind serienmässig mit Übertemperaturschutz und Zeitschaltuhr ausgerüstet.

Das GFL-Laborapparate-Programm mit einer Vielzahl von Wasserbädern, Schüttelapparaten usw. ist durch einfach und zweckmässig konstruierte Wasser-Destillierapparate (Mono- und Bi-Destillationsapparate) ergänzt worden.

Auf reges Interesse dürften im weiteren die zwei in Betrieb vorgeführten Lioma-Gefrierdryinganlagen stossen.

Die Lioma-Geräte zeichnen sich besonders durch ihre Anpassungsfähigkeit für die verschiedensten Anwendungsbereiche, sowie ihre grosse Leistungsfähigkeit und Betriebssicherheit aus.

Praktische Demonstrationen an allen Geräten vermitteln einen gründlichen Einblick in Arbeitsweise und Leistungsvermögen der Renggli-Laborapparate.

Halle 26, Stand 351      **Leserdienst 95**

#### Terno AG, 7240 Küblis

Wasser wird immer kostbarer. Chemiebetriebe sind deshalb gut beraten, auch im Laborbereich sämtliche Möglichkeiten zur Senkung des Wasserkonsums zu prüfen und entsprechende technische und organisatorische Massnahmen zu treffen.

Eine herkömmliche Wasserstrahlpumpe verbraucht im Durchschnitt zwischen 500 und 600 Liter Wasser pro Stunde, unser Wasserstrahlpumpengerät *Terno Duo 500 S* jedoch lediglich ca. 50–60 l/h.

Das WPG Terno bietet Ihnen alle Vorteile der Wasserstrahlpumpe, benötigt aber für seinen Betrieb nur noch etwa 10% der bisher zur Vakuumzeugung erforderlichen Wassermenge.

Das Gerät liefert Ihnen zudem auch bei schwachem oder stark schwankendem Leitungsdruck konstante Arbeitsbedingungen und kann auch dort eingesetzt werden, wo andere Systeme nicht mehr geeignet sind.

Das Modell Duo 500 S besitzt 2 voneinander unabhängige Vakuumanschlüsse. Für grössere Laboratorien steht Ihnen das Modell Terno Tetra 800 S mit 4 Anschlüssen zur Verfügung.

Saugleistung und Vakuum an einem Saugstutzen des WPG Terno entsprechen bei vergleichbarem Leitungsdruck den Werten einer normal installierten Wasserstrahlpumpe.

Die Wasserstrahlpumpengeräte Terno zeichnen sich aus durch:

- vielfältige Einsatzmöglichkeiten
- geringen Wasser- und Stromverbrauch
- kurze Amortisationszeit
- minimale Abmessungen
- ruhigen Lauf
- Servicefreundlichkeit

Halle 26, Stand 234      Leserdienst 102

**KSB Zürich AG, 8031 Zürich**

Pumpen - Armaturen - Kompressoren  
 Fördern - Absperrn - Verdichten  
 Diesen Problemen haben wir uns verschrieben, sowohl in der Beratung-Projektierung des Verkaufs als auch der Montage und des Service.

Die Vielfältigkeit und die Breite unseres Programms präsentieren wir an der ILMAC wie folgt:

*Pumpen für die Verfahrenstechnik:*

- Chemie-Normpumpen
- Wärmeträgerölpumpen
- Chemie-Spaltrohrmotorpumpen
- Chemie-Wirbelpumpen
- Prozesspumpen
- sowie Abwasserpumpen für
- Chemie-Abwasser

*Armaturen für die Chemische Industrie und Verfahrenstechnik:*

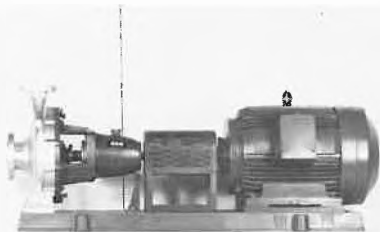
- Chemieventile
- Schieber
- Klappen
- Faltenbalgventile
- Rückschlagventile
- Membranventile
- Kugelhähne
- Sicherheitsventile
- Filter

*Kompressoren:*

TV-Trockenlaufkompressor

Chemie-Normpumpe CPK, DIN 24256 - ISO 2858

Diese Pumpen werden verwendet in der Chemischen und Petrochemischen Industrie und kommen für die Förderung von Produkten der organischen und anorganischen Chemie zum Einsatz. Auf dem Stand wird auch eine solche Pumpe in heizbarer Ausführung ausgestellt sein. Diese eignet sich für die Förderung von Produkten, welche in der Nähe des Stockpunktes gefördert werden oder welche in der Pumpe nicht abgekühlt werden dürfen.



CPK-Chemienormpumpe DIN 24256 / ISO 2858

Die Pumpen werden in verschiedenen Ausführungen geliefert, um allen Ansprüchen gerecht zu werden.

*CPM(Y) Chemie-Normpumpe mit Spaltrohrmotor*

Eine Weiterentwicklung der CPK-Pumpe ist die CPM(Y)-Pumpe, welche ein identisches Pumpengehäuse aufweist, jedoch als Spaltrohrpumpe konzipiert ist.

Die CPM-Pumpe ist geeignet zur Förderung von leicht flüchtigen, giftigen, explosiven Flüssigkeiten ohne feste Bestandteile. Die Bauart der Pumpe ist kühlwasserlos (was eine enorme Einsparung der Betriebskosten zur Folge hat) und bildet ein vollkommen geschlossenes Blockaggregat.

Die CPM-Pumpe eignet sich für Betriebstemperaturen von - 80 °C bis + 100 °C. Als CPM(Y)-Ausführung ist die Pumpe einsetzbar bis + 400 °C, kühlwasserlos, und wird besonders für organische Wärmeträger in Hochtemperatur-Heizanlagen eingesetzt.

*Abwasserkanalradpumpe KWP*

Diese Kanalradkreiselpumpe eignet sich vorzüglich für die Förderung feststoffhaltiger, schlammiger Flüssigkeiten. Durch die verschiedenen Laufradausführungen

- K-Rad, geschlossenen Kanalrad
- F-Rad, Freistromrad
- I-Rad, offenes Einschaufelrad

lässt sich die Pumpe jeweils den verschiedenen Einsatzbedingungen anpassen. Dies wird zusätzlich durch die Werkstoffvarianten, wie z.B. Noridur oder das verschleissfeste Norihard, erreicht.



KWP-Abwasserkanalradpumpe zur Förderung feststoffhaltiger, schlammiger Medien

*KSB-Armaturen*

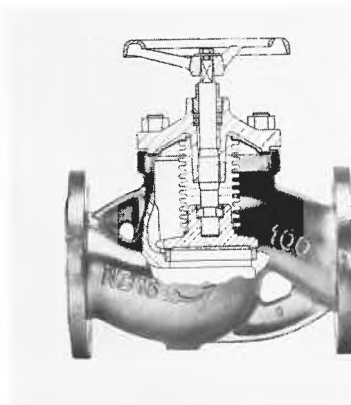
ARF steht für Armaturen-Vertrieb Frankfurt, mit den Lieferwerken KSB, Voltz und FAM.

Aus diesem Lieferprogramm kommen solche bekannte Armaturen wie KSB-BOA-Ventile, Panzer-Ventile und SISTO-Membranventile.

Speziell für die Chemische Industrie hat der ARF ein umfassendes Chemie-Armaturenprogramm, welches sämtlichen auftretenden Betriebsbedingungen Rechnung trägt.

*KSB-BOA-Faltenbalgventil*

Dieses Ventil ist bestens im Markt eingeführt. Die in der Chemie eingesetzte Ausführung ist aus Sphäroguss GGG-40.3. Das Ventil ist durch den die Spindel schützenden Faltenbalg nach aussen 100 % dicht. Damit werden die Wartungskosten um ein Viel-



KSB-BOA-Faltenbalgventil PN 16 in Grauguss- oder Sphäroguss-Ausführung

faches herabgesetzt und dem Umweltschutz, der langen Lebensdauer und Wartungsfreundlichkeit besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Das Ventil eignet sich für hohe Temperaturen bis 350 °C.

Die Chemie-Armaturen werden in Normalausführung aus Chrom-Nickel- oder Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl hergestellt. Sonderausführungen wie z.B. Hastelloy, Gusseisen mit oder ohne Innengummierung, Heizmantelausführung mit oder ohne Faltenbalg, in Durchgangsform mit geradem oder schrägem Sitz, ergänzen dieses Programm.

Chemie-Schaugläser, Schmutzfänger, Wechselventile, Bodenventile, Keilplatten-Flach-, -Oval- und -Rundschieber, Chlorabsperrentventile, Membranventile für die Verfahrenstechnik sowie die Lieferprogramme B & R-Sicherheitsventile und AKO-Filter runden das Angebot von KSB ab.

*KSB-Kompressoren*

Seit über 100 Jahren ist KSB im Kompressoren-Bau tätig.

Die neueste Entwicklung sind die Turbo-kompressoren radialer Bauart, in ein- und mehrstufiger Ausführung.

Diese werden vornehmlich mit integriertem KSB-Leistungsverzweigungsgetriebe ausgeführt. Die damit möglichen hohen Drehzahlen gestatten den Einsatz dieser Turbo-kompressoren auch bis zu sehr niedrigen Volumenströmen, die bislang durch Turbo-kompressoren nicht erreichbar waren.

Auf dem Stand ist eine Maschine des Types TV, Trockenlaufkompressor in V-Bauart, ausgestellt. Diese Maschine wird gebaut für Liefermengen bis 2550 m³/h und Enddrücken bis 20 bar.

Halle 24, Stand 425      Leserdienst 103

**Martin Scheerle AG, 8266 Steckborn**

Unter dem Motto «Planen mit» zeigt das Ingenieurbureau Martin Scheerle AG einen informativen Querschnitt durch sein Verkaufsprogramm für die Chemische Verfahrenstechnik, wobei das Schwergewicht auf Pumpen, Verdichter und Absperrorgane ge-

legt wird. Ausgestellt werden für den Chemie-, wie auch für den Wassersektor Pumpen in verschiedensten Ausführungsvarianten. Von der Firma Rheinhütte sind horizontale, vertikale und auch eine Inline-Pumpe aus Kunststoff zu sehen, welche neben einer metallischen Pumpe mit hydraulischer Wellenabdichtung die vielfältigen Materialmöglichkeiten veranschaulichen. Mit je einer Lagerträger-, einer Inline- und einer Block-Pumpe der Fa. Allweiler wird veranschaulicht, wie unter Beibehaltung der gleichen hydraulischen Bauteile eine Grundpumpe zu einem breitgefächerten Programm ausgebaut werden kann.

Eine Propellerumwälzpumpe der Firma Gentil und eine doppelflutige Kreiselpumpe der Firma Serlachius informieren den Besucher über die Möglichkeiten grosse Mengen in der Chemie zu fördern. Gezeigt wird weiter eine interessante Pumpe der Firma Sundstrand.

Es handelt sich um eine schnelllaufende, einstufige Kreiselpumpe für relativ kleine Mengen und hohe Förderdrücke, wie sie z. B. in Umkehrosmoseverfahren benötigt werden. Der Besucher ist überrascht über ihre kompakten, raumsparenden Abmessungen. Sie wird, in etwas abgeänderter Form nochmals gezeigt als Gebläse mit den gleichen Vorteilen wie die Pumpe und mit dem Vorzug, im Gasteil völlig ölfrei zu arbeiten. Mit einer maximalen Druckerhöhung von  $\sim 700$  mbar reicht das Einsatzfeld bis hinein zu demjenigen herkömmlicher Kreiskolbengebläse.

Mit einem gummierten Ventilator, ausgerüstet mit Titanläufer, für feuchtes Chlorgas von der Firma Schiele, wird demonstriert, welche Anforderungen an ein Industriegebläse gestellt und erfüllt werden müssen. Von der Firma Allweiler-Seeberg ist eine ganze Reihe verschiedenster Ausführungsvarianten ihrer Exzentrerschnellenpumpen zu sehen. Diese zeigt, wie breit das Spektrum und damit deren Einsatzgebiet ist, welches sich nicht nur auf den Sektor «Abwasser» beschränkt. Dies trifft auch für den Gorator der Firma Hoelscher zu, mit dem neben rein verfahrenstechnischen Aufgaben wie mischen, zerkleinern, mahlen, homogenisieren auch gleichzeitig Förderprobleme gelöst werden können.

Halle 24, Stand 244      Leserdienst 104

### Bibus AG, 8126 Zumikon

Bibus AG, Zumikon bei Zürich, zeigt an ihrem Stand vor allem eine

*bemerkenswerte Membranpumpe (Wilden)*

Diese druckluftbetriebenen Doppelmembranpumpen eignen sich zur Förderung fast aller Medien in der Lebensmittel-, Farben-, Keramik-, Textil-, Brauerei-, Bau-, Gummi- und Chemieindustrie.

Besondere Vorteile: absolut überlast- und trockenlaufsicher, sehr preisgünstig, reinigungsfreundlich, leicht.

Aus dem vielseitigen Lieferprogramm der Bibus AG werden weiter ausgestellt:

### Druckschalter (Suco)

für zuverlässige und preisgünstige Drucküberwachung, vor allem die einfache, platzsparende und schöne Bauweise zeichnen diese millionenfach bewährten Schalter aus.

### Drehverbindungen (Deublin)

Deublin-Einführungen sind für ein weites Spektrum von Medien verschiedener Zähigkeiten, Temperaturen, Drücken und Drehzahlen gebaut und erprobt. Die von Deublin entwickelte «entlastete Dichtung» bedeutet leichter Lauf und lange Lebensdauer.

Mit einer breiten Auswahl und einem gut assortierten Lager ist Bibus AG auch der richtige Partner für drehbare Einführungen.

Halle 24, Stand 523      Leserdienst 105

### GMP S. A., 1010 Lausanne

Wir werden folgendes Material der von uns vertretenen Firmen ausstellen:

#### Coherent:

Farbstofflasersystem mit Argon-Pumplaser HeNe-Laser, optische Modulatoren und Komponenten

#### EGG:

Automatischer Spektroradiometer, Photometer, Wattmeter, UV-Blitzlampen, UV-Photodioden, Xenon-Blitzlampen, Funkenstrecken, Sensitometer

#### Garching:

Xenon-Lichtquelle

#### Micro-Controle:

Optische Tische, Mikro-Verschiebeeinheiten, schrittmotorgesteuerte Mikro-Verschiebeeinheiten

#### Laser-Diode:

IR-Laserdioden, Dioden mit Fiberoptik, Speisungen

Halle 27, Stand 611      Leserdienst 106

### Belatec, Dr. F. Schneider, 4465 Magden

#### Glas und Email

ergänzen sich im chemischen Apparate- und Anlagenbau in idealer Weise. Beide sind etwa gleich korrosionsbeständig. Glas ist preisgünstig und ermöglicht das Hineinsehen. Email ist recht teuer, verbindet jedoch die Festigkeit von Stahl mit Korrosionssicherheit von Glas.

Inbesondere sprechen folgende Kriterien für Email:

1. Spontanbruch ist ausgeschlossen. Email ist ein Sicherheitsfaktor bei Gefässen, Kühlern, Apparatedeckeln, usw.
2. Hohe mechanische Belastungen sind zulässig, was Vorteile bringt bei Dampfheizung und bei Druckgefässen.
3. Die Wärmeleitung von Emailteilen ist oft 5 mal grösser als bei Glas, beim Kühlen kann das entscheidend wichtig sein.

Die Firma Belatec hat sich nun darauf spezialisiert, Stahlemailbauteile herzustellen, welche mit den handelsüblichen KF-Glasbauteilen kombiniert werden können. Das

Standardprogramm umfasst folgende Gruppen:

Gefässe: 20, 40, 63, 100, 160, 250 Liter

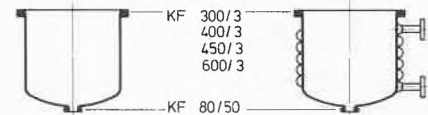


Abb. 1

Die Gefässe sind normalerweise weiss emailiert, um in der Kombination mit Glasschüsseln und Glasschüssen usw. auch volle Sicht zu bieten. Für die Verbindung Email-Glas stehen Plastotef-Dichtungen zur Verfügung, welche spannungsfrei, schmutzritzenfrei bis 0.1 mbar und bis 220°C abdichten.

Bei den grösseren Gefässen ab 100 Liter ist die Halbrohrschlange in eine untere und eine obere Sektion getrennt. Alle Gefässe können mit einem bodeneben abschliessenden Emailauslaufventil geliefert werden, welches bei Bedarf auch eine Ta-geschützte Pt 100-Sonde hat. Ferner können alle Gefässe fahrbar sein. Die Halbrohrschlangengefässe sind auch fertig isoliert erhältlich. Alle Gefässe können von  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $220^{\circ}\text{C}$  betrieben werden.

Heizkühlböden: KF 200, 300, 400, 450, 600

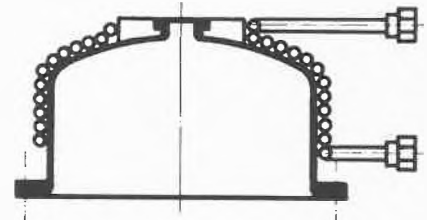


Abb. 2

Die Heizkühlböden werden unter Verwendung von Plastotef-Dichtungen unter Glasschüsse geflanscht und ermöglichen so auf einfachste Art die Herstellung von gut heiz- und kühlbaren Vorlagen, Reaktoren und Destillationsblasen. Für die Beheizung wird Dampf bis 12 bar zugelassen.

Die Böden NW 200 und NW 300 haben normalerweise keine Ablassöffnung, alle andern haben die Ablassöffnung KF 80/50 wie die Emailgefässe.

Deckel: KF 400, 450, 600

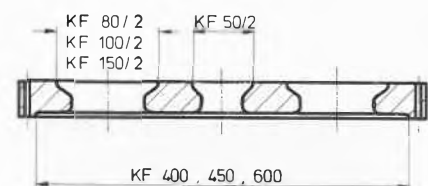


Abb. 3

Die Emailflachdeckel eignen sich für den Aufbau von Rührwerken und für das Weiterbauen mit Glas. Aber auch der Einbau von UV-Tauchlampen, pH-Sonden und

Ausziehrohren usw. wird wesentlich erleichtert. Die grossen Öffnungen in Verbindung mit ebenfalls lieferbaren Schnellverschlüssen erleichtern die Beschickung.

**Kühleinsätze:** 0,25 m<sup>2</sup> bis 10 m<sup>2</sup>, KF 100, 150, 200, 300, 400



Abb. 4

Die Kühleinsätze bestehen aus Kerzenbündeln mit 3, 7, 13, 29 und 53 Kerzen, welche in einem Emaillochboden mit Kegelschlifflöchern befestigt und einwandfrei abgedichtet sind.

Kühlmediumleiteinbauten sorgen für einen guten Wärmeübergang kühlmediumseitig. Die Kühlkerzen sind 800 oder 1600 mm lang. Auch die Kühleinsätze sind wie die andern Emailbauteile im hohen Vakuum dicht.

Die Emailkerzenkühler mit Glasmantel bieten sich vor allem da an, wo die Sicht und Beständigkeit von Glas verlangt ist, gleichzeitig aber jede Bruchgefahr auf der Kühlmediumseite ausgeschlossen werden muss. Oft lassen sich in diesen Fällen grosse Einsparungen erzielen, weil Sekundärkreisläufe mit produktverträglichen Medien unnötig sind und Kühlfläche eingespart werden kann.

**Heizeinsätze:** 0,25 m<sup>2</sup> bis 5 m<sup>2</sup>, KF 100, 150, 200, 300, 400.

Die Heizeinsätze sind wie die Kühleinsätze gebaut, haben jedoch hitzebeständige Heizmediumleiteinbauten. Die Einsätze sind bei Dampftrieb stehend oder liegend einzubauen, bei Wärmeträgerölbetrieb ist auch hängender Einbau möglich.

Neben diesen Standard-Emailbauteilen werden auch zum KF-Flansch passende Rohre, Reduzierstücke und Verteiler usw. nach Kundenwunsch gefertigt. Wenn die lichte Weite gleich wie beim Glasteil sein soll, muss das Emailstück in der Bauform «Pfanne» gewählt werden. Natürlich kön-

nen auch die Gefässe, Heizkühlböden und Deckel nach Wunsch modifiziert werden und bei den Kühl- und Hezeinsätzen sind andere Kerzenlängen möglich.

**Halle 26, Stand 551      Leserdienst 112**

### Vacuum Generators GmbH, D-1000 Berlin

#### Micromass 70-70 F

Das Micromass 70-70 F ist ein modernes doppelfokussierendes Massenspektrometer für die organische Analytik. Aufgrund seines optimierten ionenoptischen Konzepts, das auf Hintenberger und König zurückgeht, zeichnet sich dieses Instrument durch die hohe Nachweisempfindlichkeit und hohes Auflösungsvermögen aus.

Wesentliche Merkmale dieses Massenspektrometers sind:

- Das modulare Konzept und die vielseitigen Einrichtungen für modernste Messmethoden, wie z. B. Massenfragmentographie bei Hochauflösung, Linked Scan von Magnetfeld und elektrostatischem Analysator zum Nachweis metastabiler Ionen, Felddesorption und Feldionisation.
- Die hohe Scangeschwindigkeit und die kurze Rücksprunzeit des Magneten, die problemlose GC-MS-Arbeit auch mit Kapillarsäulen bei Hochauflösung gewährleistet.
- Die kombinierte Ionenquelle für Elektronenstoss- und chemische Ionisation, die ein ausserordentlich schnelles Umschalten von einer auf die andere Ionisationsart gewährleistet.
- Die 4 Einlässe in die Ionenquelle, die den gleichzeitigen Anschluss von bis zu 4 Probenzuführungssystemen gestatten.
- Die leistungsfähige Pumpe an der Ionenquelle, die hohe Trägergasmengen aus dem Gaschromatographen zulässt.

#### Spezifikationen:

Auflösung: 20000 (10% Taldefinition)  
Massenbereich: 2600 AMU  
Scanzeit: 0,7 s/Massendekade  
Empfindlichkeit:  $1,5 \times 10^{-9}$  g Methylstearat ergeben ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 30:1 für den Molekülpeak bei Masse 298 bzw. für den Pseudomolekülpeak bei Masse 299 bei einem Auflösungsvermögen von 1000.

**Halle 27, Stand 563      Leserdienst 113**

### Müller + Krempel AG, 8180 Bülach

Am Stand der Müller + Krempel AG, Bülach, wird erstmals ein *Glasbläser an der Arbeit* vorgestellt. Er ist hier, um mit interessierten Besuchern fertigungstechnische Probleme zu besprechen. Er repräsentiert gleichzeitig die 3 Glasbläsereien Bern, Carrouge-Genf und Zürich dieses modernen Handelsunternehmens.

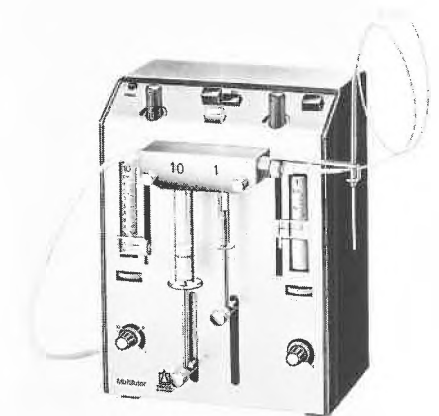
An einem *Kiosk* werden von Laborantinnen oder Arztgehilfinnen *vielfältige Verbrauchsartikel* vorgestellt und meist auch als Muster

den Kunden abgegeben. Wir sehen hier Reinigungsmittel, Einmalspritzen, Blutteströhrchen, Rührspatel aus Polystyrol, Einmal-Mikropipetten, Reaktionsgefässe aus Polypropylen und vieles andere.

Den breitesten Raum auf dem grossen Stand nehmen traditionellerweise auch dieses Jahr wiederum die Apparate ein. Aus der nach Funktionen klar gegliederten Schau dürften besonderes Interesse finden:

#### Neuer Brand-Dilutor «Multilutor»

Es ist ein elektromechanischer Dilutor mit mehreren, im gefüllten Zustand leicht auswechselbaren Dosiersystemen. 2 Grundgeräte für den Milliliter- und Mikroliterbereich. Die volumenabhängige Dosiergeschwindigkeit ergibt optimale Ergebnisse.



#### Neuer Brand-Dispenser «Multispenser»

Nach dem selben Prinzip aufgebaut wie die Dilutoren. 2 Grundgeräte für den Milliliterbereich 0,2–20,0 ml und den Mikroliterbereich 20–200 µl. Auch der Dispenser arbeitet mit volumenabhängiger Dosiergeschwindigkeit.

#### Dispensette

Universal-Flaschendispenser zum schnellen und genauen Dosieren von Flüssigkeiten. Auf Original-Reagenzienflaschen direkt aufschraubbar.

#### Diluette

der neue Flaschenaufsatz-Dilutor mit der bewährten Technik der Dispensette. Dieses Handpipettier- und Verdünnungsgerät passt auf alle handelsüblichen Reagenzienflaschen.

Einstellbereiche	Reagenz	0,4 – 5 ml
	Probe	0,02 – 0,5 ml

#### Transferpetten-System von Brand

für zeitsparende Einhandbedienung, bestehend aus:

- Mikroliterpipette (Transferpette®) mit Isoliermantel
- Spitzenspender für staubfreie Aufbewahrung der Spitzenkassetten
- Spitzensortier-Box für berührungsfreie Abnahme und Aufbewahrung der gebrauchten Einmalspitzen

**Vacuubrand-Drehschieberpumpen**

Diese kompakten, in moderner Form gehaltenen Pumpen fallen auf durch ihren leisen Lauf und das geringe Gewicht. Das Saugvermögen liegt zwischen 2 und 30 m<sup>3</sup>/h. Zu den Pumpen werden Pumpstände, Kleinflanschbauteile, Ventile, Messgeräte, Öle und Service-Verträge angeboten.

**Lehrmittel**

Ein Brand-Bausatz nach Prof. Dr. Kettrup für präparative Arbeiten im Chemie-Unterricht mit einem umfassenden und anschaulichen Versuchs-Handbuch. Aus dem grossen Harris-Sortiment finden wir ein Digi-meter, ein Zeitmessgerät mit 3 Messbereichen und digitaler Anzeige für Experimente.

**Stomacher**

Ein Gerät zum Mischen, Zerkleinern und Verdünnen.

Hygienisch – geruchlos – steril.

Das Gut wird in Einmal-Plastikbeuteln behandelt.

Anwendungen: Lebensmittel, Stuhl, Sputum, Gewebe, Mischen von pharmazeutischen Pulvern usw.

Lieferbar in 3 Grössen zwischen 5 und 3500 ml.

**NGW-Destillationsanlagen**

Für jeden Freund des Glasapparatebaus eine Augenweide: Eine kontinuierliche Destillationsanlage mit Schlitzglockenbodenkolonne im Betrieb, ein Dünnschichtverdampfer sowie eine Lösungsmittelreinigungsanlage mit entsprechender Elektronik sind zu sehen.

**Wifug-Zentrifugen**

Wer erkennt sie noch, die altbekannte Wifug X-1 in der neuen Ausführung? Modernste Elektronik und mehr Sicherheit sind die hervorstechendsten Verbesserungen. Das breite Sortiment ist durch eine Kühlzentrifuge ergänzt worden.

**Petrimat**

Die längst eingeführte Anlage für automatisches, steriles Abfüllen und Stapeln von Nährmedien in Petrischalen aus Kunststoff in neuer, verbesserter Ausführung. Stundenleistung ca. 600 Schalen.

**Struers-Probennehmer**

Wasserprobennehmer für netzunabhängigen Betrieb, neu mit vergrössertem Schlauchdurchmesser und zwei 100-Stunden-Digitaluhren. Pumpfrequenz kann auch mengenproportional angesteuert werden.

**Blutentnahme**

Alle Hilfsmittel für die Blutentnahme werden präsentiert. Darunter auch die Einmal-Kapillarpipetten nach Prof. Delbrück zur direkten Blutentnahme, passend in Reaktionsgefässe, in denen sie durch Schütteln ausgewaschen und zentrifugiert werden können.

**Atago-Refractometer**

Ein preisgünstiges Sortiment an Abbé-, Serum/Protein-, Zucker- und Urin-Refractometern.

Halle 26, Stand 431

Leserdienst 114

**Stäfa Control System AG, 8712 Stäfa****Regelsysteme für verfahrenstechnische Anlagen**

Der als Lehrpfad aufgebaute Stand zeigt auf leicht verständliche Art die verschiedenen Arbeitsphasen, die zur Lösung der gestellten Aufgaben führen:

1. Partnerschaftliche Zusammenarbeit bei der Erarbeitung der Lösungen für Ihre regeltechnischen Probleme.
2. Auswahl der Sortimentskomponenten: Der stetige Regler RFP9 mit verschiedenen Zeitverhalten, Sequenzen und Stellausgängen erlaubt das wahlweise Aufschalten der analogen, digitalen oder Programm-sollwertgebern im Bausteinprinzip. Im Sortiment sind alle notwendigen Komponenten vorhanden, wie z. B. Fühler für verschiedene physikalische Grössen und Stellglieder für verschiedene Medien.
3. Wesentliche Ergänzungen des Sortimentes bilden Komponenten zur Störgrössenaufschaltung, Verhältnisregelung, Autoselectorschaltung, Kaskade.
4. Wandtafel zur Skizzierung der Lösung Ihres Regelproblems. Eine Polaroidfoto der Lösung können Sie gleich mitnehmen.
5. Inbetriebnahme Ihrer Anlage durch gut ausgebildete und bestens ausgerüstete Service-Techniker.
6. Spezialgeräte für speditive und wirkungsvolle Wartung.
7. Peripherie-Geräte wie analoge und digitale Anzeiger, Schreiber, Messstellenschalter sind vorhanden.
8. Auswahl der Überwachungssysteme wie unabhängige Grenzwertmelder für Fest- und Differenzwerte, Sammelalarmmelder, Notspeisegerät, Messwertspeicher.
9. 2 Anwendungsbeispiele:
  - Färbeprozessregelung mit variablem Gradienten.
  - Wärmetauscherregelung mit Störgrössenaufschaltung bei variablem Leistungsbedarf.
10. Schulung – eine Selbstverständlichkeit: Ein Analogrechensystem ermöglicht Ihnen die praxisnahe Nachbildung und Überprüfung von Regelkreisen.

**Spezialitäten und Neuheiten:**

- Fühler FK-HP100 für relative Feuchte von 0–100% r. H., 9/10 Zeit 2 s im Bereich 0–80°C.
- Sollwertintegrator EMII für den Zeitbereich 10 Sekunden bis 194 Tage (genau 16777215 Sekunden), im Felde codierbar, Gradientenstellbar bis 1:10.
- Totzeitglied KZV94, einstellbar bis 20 Sekunden, Auflösung 0,01 bis 0,1 Sekunden, Genauigkeit Kl. 0,5.

Halle 25, Stand 135

Leserdienst 115

**Mirap AG, 8645 Jona-Rapperswil****Rührwerke + Apparatebau für die Verfahrenstechnik**

Rühr- und Mischprobleme in der Verfahrenstechnik bedürfen zu ihrer Lösung der Zusammenarbeit des Praktikers mit einem Maschinenhersteller, der nicht nur eine



technisch ausgereifte Anlage liefern kann, sondern auch über praktische Erfahrung im Einsatz seiner Maschinen in den verschiedensten Industrien verfügt. Mit dieser Erfahrung können praktisch in allen Fällen Zeit und vor allem Kosten gespart werden. Mirap ist in der Lage, das für die Industrie dazu notwendige «know how» zu vermitteln. Die von der Maschinenseite her gewünschten und vom zu bearbeitenden Material gegebenen Elemente werden so koordiniert, dass die gewählte Lösung zum erwarteten Resultat führt. Dabei ist die Spannweite des Angebotes sehr gross: Mirap stellt Rührwerke (Anklemm-, Stativ-, Aufsatz-, Anker- und Gatter-Rührwerke); Universalmaschinen (elektrohydraulisch höhenverstellbar), Dissolver, Behälter (Druck, Vakuum) und Spezialapparate (z.B. Prozessanlagen für die kosmetische Industrie) her.

Mirap-Anlagen stehen in der pharmazeutischen, kosmetischen, chemisch-technischen sowie in der Lebensmittel-, Papier- und Textil-Industrie im Einsatz.

Wandrührwerk mit elektrohydraulischer Höhenverstärkung 7,4 ÷ 22 kW, als Dissolver einsetzbar.

Halle 24, Stand 437

Leserdienst 116

**Dr. W. Ingold AG, 8902 Urdorf****Ingold-Steckkopf-Elektroden**

Mit Steckkopf-Elektroden brauchen Sie nur einmal eine Stecker-Kabel-Kombination zu jedem pH-Meter. Das vereinfacht Ihre Lagerhaltung – und reduziert natürlich Ihre Unkosten.

Über 30 verschiedene Gerätestecker sind bei uns ab Lager erhältlich – sicher auch der zu Ihrem pH-Meter passende.

Ingold-Steckkopf-Elektroden sind besonders betriebssicher dank vergoldeten Kontakten, hochohmiger PTFE-Isolation und feuchtigkeitsdichter Konstruktion.



Eine Variante mit Aussengewinde PG 13,5 (Schraub-Steckkopf) dient zum direkten Einschrauben in Armaturen, Messgeber usw.

*O<sub>2</sub>-Messung mit Ihrem pH-Meter*

Bei der neuesten Sauerstoffelektrode Modell 97-08, entwickelt von Orion Research, erübrigt sich ein spezielles Sauerstoffmessgerät. In Verbindung mit jedem pH-Meter



erlaubt sie Ihnen die Messung von gelöstem Sauerstoff von 0 bis 14 ppm. Geeicht wird die Elektrode ganz einfach mit Luft. Die praxisorientierte Elektrodenkonstruktion mit eingebautem Magnetrührer, einfachem Membranwechsel und einer speziellen Vorrichtung für die Messungen in Flaschen macht die O<sub>2</sub>-Messung wirklich so einfach wie eine pH-Bestimmung.

**Halle 27, Stand 551**      **Leserdienst 122**

**EFO L. Bognar, 6037 Root**

An diesem Stand wird in erster Linie das umfangreiche Zubehörprogramm für die diversen Bereiche der Glasbearbeitung und Vakuumtechnik gezeigt.

Aus neuester Produktion sind speziell zu erwähnen: Hochfrequenz-Generator 4 kW.

(siehe Abb.) zu induktiven Erwärmung unter Schutzgas bzw. Vakuum, Quecksilberdosierautomat, sowie Gasstrahl-Molekularpumpe 8 und 15 l/s.

Daneben werden vor allem bereits produzierte Bauteile, wie Hoch- und Niederdruck-Quecksilberlampen, Systembauteile für Vakuumtechnik und Durchflussmessgeräte zu sehen sein.

Im Bereich der Weich- und Quarzglasbearbeitungsmaschinen – sowie im Automatenbau zeigen wir Teilsysteme, wie elektronisch gesteuerte Greif- und Handhabungselemente für die Automatisierungsprozesse.

Zur Abrundung des Gesamtprogrammes präsentieren wir auf unserem Stand das Molekularströmungs-Mess-System (MMS) für den Fein- und Hochvakuum-Messbereich.

**Halle 26, Stand 391**      **Leserdienst 123**

**Semadani AG, 3072 Ostermündigen**

Die Firma Semadani seit über 20 Jahren in der Kunststoffverarbeitung tätig, zeigt an ihrem Stand die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten, besonders im Labor-Sektor. Der Schwerpunkt liegt dabei auf 2 Gebieten:

1. Laboreinrichtungen – Spül- und Arbeitstische, Kapellen sowie eine neue, verbesserte Ausführung der bekannten automatischen Pipetten-Spülanlagen.
2. Laborgeräte – eine neue Serie von Tuben und Dosen sowie eine grosse Anzahl Neuheiten, deren Vielfalt nicht aufgezählt werden kann.

Als eine «wiederkehrende» Neuheit ist auch der Semadani-Katalog zu nennen, der druckfrisch aufliegt und auf 200 Seiten eine reiche Auswahl von Kunststoff-Artikeln präsentiert mit vielen Informationen.

**Halle 26, Stand 451**      **Leserdienst 124**



**Socsil AG, 1024 Ecublens-Lausanne**

*Sachgebiet: Exzenterschneckenpumpen*

Viele Ausführungen sind in den letzten Jahren speziell schwierigen Förderproblemen angepasst worden. In dieser Richtung hat die SOCSIL AG in der Schweiz Pionierarbeit geleistet.

Materialwahl setzt nur noch geringe Grenzen.

Immer weitere Auswahl von Statorqualitäten.

Druckmöglichkeiten jetzt bis 60 bar.

Feindosierung, Fördermengen bis 250 m<sup>3</sup>/h.

*Programm für die Ilmac:*

Netsch Mohno-Pumpen – Moineau-Pumpen – Mono-Pumpen

**Halle 24, Stand 334**      **Leserdienst 125**

**Eckardt AG, 8045 Zürich**

Eckardt Zürich präsentiert sich als leistungsfähiges Dienstleistungsunternehmen der Mess- und Regeltechnik, welches neben der «hardware» – den Geräten – auch die «software» – die Problemlösungen – mit anbietet.

Wir zeigen an unserem Stand ein interaktives Automatisierungssystem für diskontinuierliche Prozesse. Es bietet Funktionen für Messwertverarbeitung, Ablaufsteuerung, Regelung und Protokollierung. Das eps Eckardt-System ist ein Werkzeug für den Technologen, ein System das seine Sprache spricht und versteht.

Der Videofilm «Einblicke in die Ventilströmungen» zeigt Ursachen der Geräuschemissionen in Stellgliedern durch Kavitation bzw. durch Erreichen von Schall- oder Überschallgeschwindigkeit. Sichtbarmachung der Strömungen in Schnittmodellen mittels Spezialkamera (5000 Bilder/sek.).

Der Dimensionierung von Ventilen kommt heute eine immer grössere Bedeutung zu. Eckardt bietet ein darauf zugeschnittenes Rechenprogramm als Dienstleistung an. Kvs-Wert sowie Schallberechnungen können am Stand mit minimalem Aufwand durchgeführt werden.

Aus dem Geräteprogramm sehen Sie die Prozess-Regelsysteme compact P und compact E, pneum. Regelventile, Pneum. und elektro-pneum. Stellungsregler, div. Signalumformer sowie elektr. und pneum. Messumformer.

**Halle 25, Stand 231**      **Leserdienst 126**

**Wisag, 8057 Zürich**

*Nordarmatur (NAF)*

ist eine Tochterfirma von Saab-Scania in Schweden. Als Vertreter dieser Firma zeigen wir

a. Uniball-Kugelhähne aus 1.4436 und St. 35 mit rostfreier Kugel. Neu sind die einfachen Befestigungen der einfach- und doppelwirkenden, pneumatischen sowie der elektrischen Drehantriebe. Die Antriebe können auch nachträglich am installierten

Kugelhahn aufgesteckt und mit einer einfachen Rohrschelle befestigt werden.

b. Die NAF-Check Rückschlagklappen mit dem neu um 15° geneigten Sitz aus rostfreiem Stahl. Neu werden diese für PN 25 bis DN 1200 und für PN 40/100 bis DN 400 geliefert.

c. Die NAF-Nadelventile PN 400, DN 8–25, werden aus rostfreiem Stahl 1.4436 und aus dem Chromstahl 1.4021 für Dampf geliefert. Neu sind die Ventile mit Kontrollflansch für Manometerabsperungen.

d. Die dichten NAF-Absperrklappen für höchste Ansprüche DN 100–1000 aus rostfreiem Stahl, Sphäroguss und Grauguss.

– Einsatzbereiche der NAF-Ventile:

u.a. in der Chemie, Anlagenbau, in Wasserwerken, Fernheizungen und Zellstoffindustrie.

#### Schuf-Bodenventile

Werk in Sindlingen/Frankfurt. Wir zeigen auf unserem Stand ein normales, rostfreies Kesselablassventil mit Kegelradantrieb DN 50. Daneben werden die neuen Probenentnahmeventile für den Einbau in Prozessleitungen und Kesseln gezeigt (Kolbenventile ohne Totraum).

Einsatzbereich der Schuf-Ventile: Chemie und Verfahrenstechnik, an Zentrifugen, in der Papierindustrie und anderen Betrieben.

Phoenix-Armaturenwerke in Frankfurt zeigen den Magnetstandanzeiger mit der neuen patentierten Anzeigeleiste. Neue berührungslöse Kontakte.

– den photoelektrischen Grenzwertgeber in ex-geschützter Ausführung

– Faltenbalgventile in der bekannten dichten Phoenix-Ausführung.

Einsatzgebiete: in der Chemie und Verfahrenstechnik, Mess- und Regeltechnik.

Heraeus-Metalle, Abt. Apparatebau und Verfahrenstechnik zeigen

– Wärmeaustauscher aus Tantal

– tantalausgekleidete Ventile in der Hochdrucktechnik

– Reparaturteile aus Tantal für den Emailkessel

Andreas Hofer Hochdrucktechnik, Mülheim/Ruhr

zeigt auf unserem Stand Komponenten der Hochdrucktechnik

– Hochdruckarmaturen

– einen Hofer Kleinautoklav mit Rührwerk

#### Heraeus-Wittmann

Eine echte Neuheit kann Heraeus-Wittmann durch die Aufnahme von mineralisierten Heizkabeln in das Verkaufsprogramm bieten. Diese Heizungen werden vor allem auch im Ex-Bereich eingesetzt.

Beheizte Schläuche, Heizkabel, Heizmatten, Heizplatten und die verschiedensten Heizbänder gehören seit langer Zeit zum Programm. Zusammen mit den Herastat Steuer- und Regelgeräten können optimale Heizungen für die verschiedensten Anwendungszwecke ausgelegt werden.

#### GEC Marconi Process Control, Rotameter Works

Bei den Durchflussmessern sind neben den normalen Schwabekörper-Messgeräten vor allem auch die Turbinenzähler und die Ringkolbenzähler zu erwähnen. Einige Typen sind mit Photozellen ausgerüstet, die ein vollautomatisches Regulieren oder Überwachen von bestimmten Durchflussmengen erlauben.

#### Heraeus-Quarzschmelze, Hanau

Von der Heraeus-Quarzschmelze kommen die bekannten Tauchsieder, Oberflächenverdampfer und Bi-Destillationsanlagen hergestellt aus dem Hanauer Quarzglas und Quarzglas.

Aus Quarzglas oder normalen Industriegläsern fertigen wir auch Linsen, Prismen, Streuscheiben, Lichtleiter und andere optische Bauteile nach Kundenwünschen. Ein kleiner Querschnitt über das Optik-Programm ist in Basel ausgestellt.

#### Digitel Luftprobensammler

Aus dem Sektor Umweltschutz sind die Digitel-Luftprobensammler Typen D 75 und DH 77 zu erwähnen. Neu im Programm sind die Spot-Sampler nach dem A.I.S.I.-System. Bei der Type D 75 können 14 Proben nacheinander gezogen werden. Beim DH 77 handelt es sich um einen High Volume Sampler mit einer Saugmenge bis zu 1000 l/min. Diese beiden Geräte haben sich in der Praxis bestens bewährt und zeichnen sich durch ihre Betriebssicherheit aus. Die Geräte sind vollautomatisch und können ohne Aufsichtsperson arbeiten.

Halle 27, Stand 331

Leserdienst 127

#### Seyffer & Co. AG, 8048 Zürich

Das Seyffer-Digi-Temp-Instrument ist ein äusserst leistungsfähiges digitales Temperatur-Anzeigergerät. Dieses portable Instrument ist wahlweise mit 3 verschiedenen Fühlern erhältlich. Es eignet sich für Kontrollmessungen an Oberflächen, in Gasen, in Flüssigkeiten oder plastischem Material im Messbereich von – 50... + 800°C.

Das handgerechte und formschöne Gerät zeichnet sich aus durch:

– 13 mm hohe, gut ablesbare 7-Segment-Anzeige (3 ½ Stellen)

– schnelle Ansprechzeiten (< 1 sec.)

– Genauigkeit: ± 0,5% des Messwertes (± 1 Digit bei 20°C)

– automatische Vorzeichenanzeige

– Auflösung: 1°C

– interne Temperaturkompensation

– schlagfestes Kunststoff-Gehäuse

– günstigen Preis

Das Digi-Temp-Instrument ist netzunabhängig durch eine eingebaute Ni-Cd-Zelle. Mit dem SEV-Ladegerät, das über eine separate Ladebuchse angeschlossen wird, ist auch Puffer-Betrieb möglich. Bei Akku-Betrieb beträgt die Messdauer max. 1 Stunde (bei Netzbetrieb unbegrenzt).

Abmessungen: 78 × 140 × 42 mm

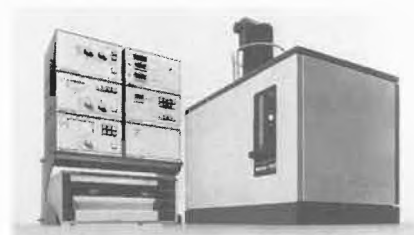
Gewicht: 300 g (inkl. Ni-Cd-Zelle)  
Das Seyffer-Digi-Temp-Gerät verdient das Prädikat «sehr empfehlenswert».

Leserdienst 128

#### Mettler Instrumente AG, 8608 Greifensee

Neuer Thermoanalyzer für simultane TG-DSC

Mit dem kompakten Thermoanalyzer TA 2000C erweitert Mettler die bekannte TA 2000-Reihe und leitet gleichzeitig eine neue Gerätegeneration ein. Dieser Thermoanalyzer ermöglicht erstmals simultane Thermogravimetrie (TG) und Heat Flow Differential Scanning Calorimetry (DSC) in einem Temperaturbereich von 20°C bis 1200°C.



In der Thermoanalyse misst man eine nur mit einem Wärmeumsatz verbundene Reaktion mit einem eigens dazu geschaffenen DSC-Gerät. Ein grosser Teil der zu untersuchenden Reaktionen sind aber Zersetzungsreaktionen, die sowohl einen Wärmeumsatz als auch Gewichtsveränderungen aufweisen. Diese Reaktionen verlaufen komplex und sind schlecht reproduzierbar. Mettler hat deshalb den TA 2000C entwickelt, denn durch die Kombination der beiden Messmethoden TG und DSC erhält der Benutzer gut reproduzierbare und exakte Daten. Sie lassen einen repräsentativen Vergleich zu, da sie aus ein und derselben Probe stammen und gleichzeitig erfasst worden sind.

Dem Bedienungskomfort wurde grosse Beachtung geschenkt: u.a. durch die problemlose Ofenbeschickung von oben und Tastendruck-Tarierung für die Waage. Im Normalgasofen kann die Probe auch bei hohen Temperaturen eingesetzt werden und das schwierige Zentrieren des Messfühlers entfällt. Der Korrosivgasofen ist für beliebige Gasatmosphären einsetzbar. Ein Mikroprozessor steuert die Temperaturführung und die Waage arbeitet mit einer Genauigkeit von 10 Mikrogramm. Das vollautomatische Vakuumsystem lässt Analysen unter Fein- und Hochvakuum, in Inert- und Korrosivgasatmosphären zu. Dank leichter Bedienbarkeit ergeben sich äusserst kurze Anlernzeiten, und weil Fehlmanipulationen praktisch ausgeschlossen sind, ist ein fehlerfreies Arbeiten von Anfang an gewährleistet. Dadurch eignet sich der TA 2000C nicht nur für hochwertige Einzel-, sondern besonders auch für Routineanalysen. Er ist jederzeit in Kombination mit EDV einsetzbar.

In Anbetracht seiner Konstruktionsmerkmale wird der TA 2000C in Forschung und Industrie sowie bei Material- und Qualitätskontrollen wertvolle Dienste leisten.

Halle 27, Stand 431      **Leserdienst 145**

### Paul Bucher, Analytik und Medizintechnik, 4054 Basel

Zwei attraktive Firmenprogramme mit Erstvorstellungen in der Schweiz werden Ihren Besuch am Stand der Firma Paul Bucher mehr als rechtfertigen.

#### Du Pont

Die Firma DU PONT ist mit einem kompletten Programm von Geräten für die *Thermoanalyse* vertreten. Dieses Programm umfasst die Komponenten DSC, DTA, TGA, TMA und neuerdings auch die DMA (dynam. mech. Analyse für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls resp.  $\tan \delta$ ). Alle diese Komponenten werden an dasselbe Steuer- und Registriergerät angeschlossen. Sowohl Spezifikationen wie auch die Vielseitigkeit sprechen für das Du Pont TA-Programm.

Als Ergänzung dazu zeigt Du Pont den Feuchtigkeitsanalysator, Modell 902, der den schnellen und äusserst empfindlichen Nachweis der Feuchtigkeit bis zu  $0,1 \mu\text{g}$  erlaubt.

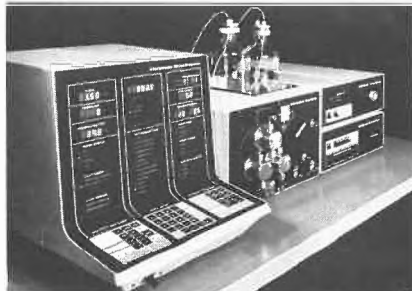
Als weitere Produktgruppe stellt die Firma P. Bucher das breite Du Pont Programm von *HPLC-Geräten* aus. Dieses umfasst das neue mikroprozessorgesteuerte Modell 850 (siehe Abbildung), das für den Routinezweck oder als Erstausrüstung gedachte Modell 860, ein leistungsfähiges und preiswertes System für die präparative Hochleistungsflüssigkeitschromatographie sowie eine Reihe von Komponenten wie z.B. Detektoren und den autom. Probengeber, das Modell 834. Das Sortiment umfasst ferner ein komplettes Programm von analytischen und präparativen Säulen.

Je ein *Ausstellervortrag* in der Halle 27 über die präparative HPLC (Freitag, 15. Sept., 15.45 Uhr) und über nichtwässrige RP-HPLC (Donnerstag, 14. Sept., 14.00 Uhr) werden einen Einblick in die Du Pont Aktivitäten auf dem HPLC Gebiet vermitteln.

Das Programm von Du Pont Analytik umfasst ferner *GC/MS Systeme*, das *Lumineszenz-Biometer* sowie die *Prozess-Analytik*.

#### Vitatron

Am gleichen Stand der Firma Paul Bucher ist der neue *Analysenautomat PA 800 für das klinisch chemische Labor* ausgestellt.



Der PA 800 verzeichnet seit seiner Einführung im November 77 einen sehr grossen Erfolg. Kleine und grosse Analysenserien lassen sich auf dem PA 800 mit kleinstem Bedienungsaufwand genau und reproduzierbar durchführen. Die Flexibilität ist über die Programmierbarkeit des Systems selbstverständlich gewährleistet.

Das Vitatron-Programm umfasst ferner eine attraktive Reihe von *Photometern* für das klinische Labor oder für das Labor des praktizierenden Arztes.

Vitatron stellt ebenfalls das in der Schweiz bestbekannte Flying-Spot Densitometer her. Dieses Gerät ist aus Platzgründen nicht ausgestellt.

Konkurrenzfähig in jeder Beziehung sind schlussendlich die *Dilutoren* und *Dispenser* sowie das *Schreiberprogramm* von Vitatron, das eine komplette Reihe von Verstärkerschüben für den Ein- oder Zweikanalschreiber enthält.

Halle 27, Stand 463      **Leserdienst 146**

### Sterico AG, 8953 Dietikon

Die Sterico AG zeigt an ihrem ILMAC-Stand das folgende, erstmals in der Schweiz ausgestellte Lieferprogramm:

#### Agar-100

– Druckbehälter mit Rührwerk zur Zubereitung flüssiger Medien, heiz- und thermostatisierbar, vollkommen steriles Arbeiten inkl. Auslassventil.

#### Johns-Manville

– Membra-Fil Membranfilter in allen gängigen Durchmesser und Porengrössen  
– Filinert Membranfilter aus Teflon  
– One Sevenser Prozess-Filtrationsgerät, das dem jeweiligen Bedarf angepasst werden kann (1 bis 7 Membranfilter  $\varnothing$  293 mm).

#### Vapoklav

– Dampfsterilisatoren, vertikal, ein- und doppelwandig. Automatischer Programmablauf. Alle heute möglichen Sicherheitseinrichtungen wurden eingebaut, daher problemloser Einsatz auch bei härtester Beanspruchung.

#### Wheaton-Scientific

– Vollständiges Programm an Apparaten und Glaswaren für Biochemie und Medizin. Speziell auch autoklavierbare Gläser und solche für Flüssiggas-Lagerung.

#### Zyclodest

– Wasserdestillieranlagen ab 300 l/h zur Herstellung von hochreinem Wasser nach GMP. Absolut niedrigste Energiekosten bei höchstmöglicher Wasserqualität, kein Kühlwasser erforderlich, Abwassermengen unter 3%!

Halle 26, Stand 357      **Leserdienst 147**

### Technicon Schweiz, 8047 Zürich

Der Rationalisierung im analytischen Bereich und der Entlastung des Laborpersonals von Routineaufgaben hat sich die Firma Technicon schon immer besonders angenommen. Ihre vielfältigen Produkte eig-

nen sich sowohl für die Durchführung von Serienanalysen, als auch zur kontinuierlichen Überwachung von Probeströmen im Labor und Betrieb.

Anlässlich der ILMAC zeigt Technicon u. a. folgende Produkte:

AutoAnalyzersystem mit Mikroprozessor: Dieses flexible Gerät wird im Forschungs- und Industrielabor für eine Vielfalt von Analysenparametern eingesetzt.

Für das Arbeiten mit dem AutoAnalyzer:

- Blockdigestor (BD 20/40). Eine kompakte Aufschlusseinheit zur Probenvorbereitung von festem oder flüssigem Probenmaterial.
- *Solidprep*-Probenehmer II für die vollautomatische Aufbereitung festen Untersuchungsmaterials
- Detektionseinheit für kontinuierliche Messungen mittels ionenselektiven Elektroden (ISE).

Die neueste Weiterentwicklung des bewährten Thermometric Analyzers «TA-II». Mit diesem Gerät können geringste Temperaturschwankungen erfasst werden. Dieses – im Labor und Betrieb einsetzbare Gerät – ermöglicht die quantitative Bestimmung von einer Vielfalt von Parametern bei:

- Verdünnungen
- Säure/Base-Reaktionen
- Fällungen
- usw.

Dank dem einfachen Funktionsprinzip und der extremen Empfindlichkeit ist der Thermometric Analyzer-II für viele Betriebsüberwachungen eine extrem wirtschaftliche Lösung.

Für das Toxikologielabor zeigt Technicon an der ILMAC 78 auch den neuen Analysenautomaten STAC (*Single Test Analyzer* mit Computer), wie auch den bewährten HEMALOG 8/90 Micro für hämatologische Untersuchungen.

Halle 27, Stand 253      **Leserdienst 148**

### Alfred Fritsch & Co., D-6580 Idar-Oberstein

Zur ILMAC '78 stellt die Firma Alfred Fritsch & Co. folgende Produkte vor:

Achatmörser mit Pistill: Manuelle Mörser zur Zerkleinerung von Feststoffen bis zur Mohs'schen Ritzhärte 7.

«pulverisette-0» Mikro Mühle zum Feinmahlen und Homogenisieren von kleinen Proben.

«pulverisette-1» Labor-Backenbrecher zum satzweisen oder stetigen Brechen von mittelhart bis hartzähnen Stoffen (Aufgabegrösse =  $100 \times 100$  mm)

«pulverisette-2» Die Mörsermühle zerkleinert trocken oder nass organische und anorganische Proben für die Analyse, Qualitätskontrolle und Materialprüfung.

«pulverisette-4» Mikro-Handmörser mit Pistill zum verlustfreien Mahlen kleinster Proben.

«pulverisette-5» Labor-Planeten Kugelmühle zur schnellen satzweisen Feinstzerkleinerung bis zu kolloidaler Feinheit.

«pulverisette-6» Zur satzweisen Feinstzerkleinerung von Laborproben.

«pulverisette-14» Zum satzweisen oder kontinuierlichen Mahlen mittelharter Proben bis zur Härte des Quarzes.

«pulverisette-16» Zur Zerkleinerung trockener, weicher Proben (speziell Kunststoffe für die Analyse).

«analysette-3» Elektromagnetische Labor-Siebmaschine für trockene und nasse Siebung. – Auch Mikro-Präzisionssiebung.

«analysette-18» Plansiebmaschine/Schütteltisch für Prüfsiebe bis zu 400 mm/16"  $\varnothing$ .

«analysette-20» Photo-Sedimentograph, zur Sedimentationsanalyse der Korngrößenverteilung und Oberflächenmessung.

«analysette-21» Pipetten-Zentrifuge zur Korngrößenmessung bis zu 0,05  $\mu\text{m}$ .

«laborette-10» Probenteiler zum kontinuierlichen und diskontinuierlichen Betrieb.

«laborette-17» Ultraschall-Reinigungsbad zum Reinigen (z.B. Siebe, Mikrosiebe, Laborglaswaren usw.)

«laborette-24» Vibrations-Zuteil-Rinne zum Zuteilen von Feststoffen.

Halle 26, Stand 363 Leserdienst 149

### Brogli & Co. AG, 4123 Allschwil

Die Firma Brogli & Co. AG. stellt hier u. a. auch ihren Kompakt-Crèmes-Automat für die kontinuierliche Fabrikation von Emulsionen, Crèmes usw. Die miteinander verträglichen Rohstoffe werden in Phasen zusammengebracht, wie z. B. Fettphase, Wasserphase und Kleinstmengenphase, welche mit dieser Einrichtung kontinuierlich zusammengeführt werden. Aus der Maschine tritt das fertig verarbeitete und abgekühlte Produkt – Emulsion oder Crème – und gelangt direkt in den Trichter der Abfüllmaschine.



Schon von Mengen von 500 Liter aufwärts lohnt es sich die kontinuierliche Verarbeitung zu wählen, welche dann gegenüber der chargenweisen Zubereitung folgende Vorteile aufweist:

einfachere Bedienung unter Vermeidung von Rezepturfehler. Sind die Dosierpumpen eingestellt, läuft die Fabrikation automatisch

Einsparungen an Investitionskosten, da grössere Chargen-Mischer meistens viel teurer sind

grosse Energie-Einsparnis

kürzere Reinigungszeiten – einfacher Produktwechsel

weniger Platz für die Aufstellung

Die Firma Brogli stellt auch konventionelle Chargen-Mischer und Homogenisiermühlen aus. Sie liefert auch halbkontinuierliche Maschinen für die Zubereitung von Emulsionen, Crèmes und Salben, sowie Produkten-Kühler, Granuliermaschinen, Feinfilter und weiteres Gerät für die pharmazeutische und kosmetische Industrie.

Halle 24, Stand 243 Leserdienst 150

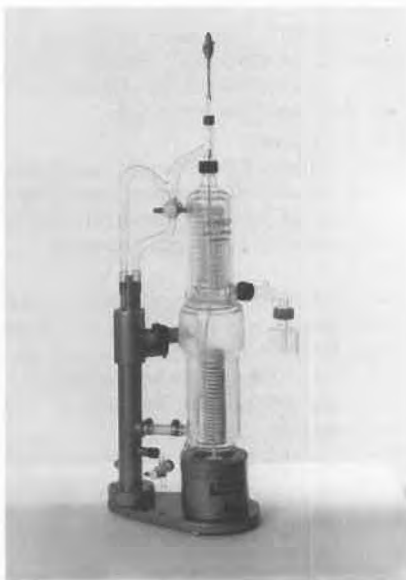
### Schmizo, 4800 Zofingen

Die Firma Schmizo Zofingen, ein Fabrikations- und Handelsunternehmen mit 30-jähriger Erfahrung in der Laboratoriums- und Wassertechnik zeigt an ihrem Ausstellungsstand das wohl ausgewogenste Programm an absoluten Neuheiten und «Bewährtem».

Unter dem Motto «Laboratoriumstechnik mit Überlegung» wird u. A. ein Glasgeräteprogramm vorgestellt, das seinesgleichen sucht!

Eine bis heute unübertroffene Auswahl von Reaktionskolben mit Planparallel-Schliffen, thermostatisierte Doppelmantel-Reaktionskolben sowie evakuierte und thermostatisierte 3-Mantel-Planschliff-Reaktionskolben! 1- bis Mehrhals-Reaktionskolben-Deckel in 4 verschiedene Standard-Planschliffgrößen mit beliebigen seitlichen Schliffanordnungen krönen das glasbläserische Können sowie die Leistungsfähigkeit dieser Firma im Glasgerätebau.

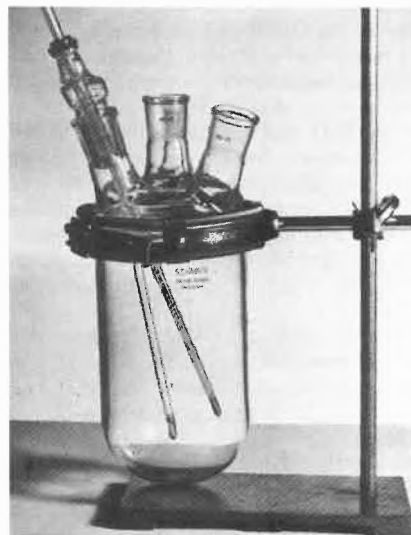
Eine wohl nicht mehr zu übertreffende NEUHEIT präsentiert sich im erprobten und bewährten glasfaserverstärkten Schmizo-Druckverschluss für Planschliff-Reaktionskolben, der nebst dem bis heute bewährten und bekannten SR-Schnellverschluss noch wesentliche Vorteile aufzuweisen hat.



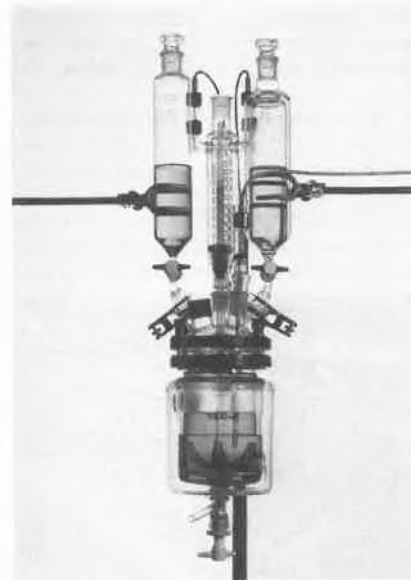
Speziell hervorzuheben ist die ZRS-Kombination mit ihrem grossen Accessoire. ZRS

ein Begriff für Präzisions-Rundschliffe kennzeichnet eine Kombination von hochwertigen Thermometern mit verschiebbarem Stock, Gaseinleitungsrohren, Glas-Rührwellen sowie dazu passende Führungsrohre und Exzenter-Aufsätze.

Auch die dazu eigens für die Rührtechnik entwickelten silikonfreien Spezial-Schmierfette Stirr-Ol und Vacu-Dest-Ol beweisen ihre Güte durch ihre langjährige Anwendung in unzähligen Laboratorien der ganzen Welt.



Eine beachtliche Neuentwicklung in der Mess- und Regeltechnik sind unsere Pt-100 Sonden. Diese Temperaturmessfühler, ebenfalls zu einer Kombination zusammengefasst, lassen sich in das bestehende ZRS-Programm integrieren. Die Sonden, analog den ZRS-Thermometern in 4 ZRS-Grundlängen hergestellt, lassen sich bei Bruch leicht von jedermann ersetzen. Die Sonden selber sind berührbar und sämtliche Ersatzteile einzeln erhältlich.



Grössere Genauigkeit, kürzere Ansprechzeit, universeller Einsatz und weniger Platzbedarf in Apparaturen sind nur wenige Vorteile dieser Temperaturmessfühler Pt-100.

Eine besondere Beachtung verdient eine weitere Neuheit in vollautomatisch arbeitenden Wasserdestillier-Apparaten; der *Pyro-Dest* von Schmizo. Drei Typengrößen von 3/6 und 10 Liter Leistung pro Stunde mit elektronisch gesteuerten Überwachungsfunktionen machen eine personelle Überwachung bis auf das Auswechseln der vollen Gefässe überflüssig.

Eine an dieser Messe wohl noch nie vorgestellte Errungenschaft dürfte das in einer *Sandoz-Systag-Schmizo*-Zusammenarbeit über mehrere Jahre entwickelte Wärmefluss-Kalorimeter sein. Ein Gerät das in technischer wie elektronischer Ausführung den Höhepunkt der ausgestellten Gegenstände darstellen dürfte.

Halle 26, Stand 233      Leserdienst 151

### Siegrist-Photometer AG, 8036 Zürich

Die Siegrist-Photometer AG zeigt an ihrem Stand an der ILMAC einen Einblick in ihr bekanntes Geräte-Programm. Diese speziell für Betriebsmessungen geschaffenen Photometer werden seit über 25 Jahren in der Produktions- und Qualitätsüberwachung sowie für die Steuerung und Regelung von Prozessen in der chemischen Industrie verwendet. Sie zeichnen sich aus durch ihre besonders robuste Bauweise und äusserst einfache Bedienung. Trotz härtesten Einsatzbedingungen sind die Siegrist-Photometer nahezu wartungsfrei. Dank der völlig optischen Messbrücke, mit nur einer Lichtquelle und einer Photozelle bestückt, erreichen die Geräte eine ausserordentlich hohe Stabilität. Dies ist eine der wichtigsten



Farbzahlmessgerät A 500 von Sigrist-Photometer AG, Messbereich 0...10 Hazen.

Voraussetzungen für ein Betriebsüberwachungsgerät, das in der Regel Tag und Nacht seine Aufgabe zu erfüllen hat.

- *Trübungsmessung*: Erfassen des ungelösten Feststoffanteils in Flüssigkeiten und Gasen in farblosen als auch in farbigen Medien.
- *Fluoreszenzmessung*: Zur Identifizierung von Verbindungen und Konzentrationsmessung luminiszierender Stoffe.
- *Farbzahlmessung*: Konzentrationsbestimmung in Lösungen und Gasgemischen durch Absorptionsmessung im UV-, VIS- und IR-Bereich. Kolorimetrische Messungen durch Zugabe von Reagentien möglich.
- *Reflexionsmessung*: Vergleichsmessung zwischen der Reflexion einer Probe und der eines festen Standards.

Die in einer Grundaufbauform erhältlichen Siegrist-Photometer lassen sich mit einer Vielzahl von Mess-, Registrier-, Regel- und Steuereinheiten bestücken und ermöglichen somit die individuelle Lösung sämtlicher Messprobleme im chemischen Betrieb.

Halle 27, Stand 553      Leserdienst 152

### Draiswerke GmbH, D-6800 Mannheim

*Eine kontinuierliche Rührwerksmühle für hochviskose und wärmeempfindliche Mahlgüter*

Bei der neuen PERL-MILL-Ausführung mit Stiftscheiben-Rührwerk und Triplex-Intensivkühlung vollzieht sich der Dispergier- und Feinmahlprozess – trotz der auf engstem Raum konzentrierten Energie-Einleitung – bei relativ niedrigen Arbeitstemperaturen. Die PERL-MILL der Baureihe PM-ST5 besitzt einen abgedichteten Mahlraum für das Feindispergieren und Mikro-Nassmahlen bei leichtem Überdruck. Durch die Vollraumnutzung erhöht sich auch zwangsläufig der Mahlwirkungsgrad. Die dichte Mahlperlen-Packung bei einem Füllgrad zwischen 80 und 90 Prozent gewährleistet extrem viele Berührungspunkte. Radial angeordnete, gegeneinander versetzte Aktivierungsstifte am Mahlbehälter-Innenmantel und an der Peripherie sämtlicher Rührscheiben verstärken zusätzlich die Scherwirkung in allen Zonen des Mahlraumes. Die Stauwirkung der Rührscheiben verhindert weitgehend «Ausreisser», begünstigt somit eine gleichmässige Feinmahlung.

Für die Ableitung der Reibungswärme sorgt die Triplex-Intensivkühlung. Neben dem Mahlbehälter sind auch Rührwelle und Rührscheiben wassergekühlt.

Die Mahlperlen-Separierung vor dem Auslauf erfolgt durch eine sieblose Reibspalt-Trennvorrichtung (DBP + AP).

Das geschlossene Mahlsystem verhindert Lufteinzug sowie Umweltbelastungen durch Lösemittelverdunstung.

Halle 24, Stand 443      Leserdienst 153

Beim Gesundheitsinspektorat der Stadt Zürich wird die Stelle des

## Chefs der Abteilung Immissionsschutz

auf den 1. 2. 1979 frei.

Wirkungsbereich:

Verantwortliche Gesamtleistung der Unterabteilungen Lufthygiene, Lärmbekämpfung, Oelfeuerungskontrolle, Schädlingsbekämpfung.

Zusammenarbeit mit städtischen, kantonalen und eidgenössischen Gremien im Bereich des Umweltschutzes.

Ausarbeitung von anspruchsvollen Studien und Berichten sowie persönliche Leitung von umfangreichen Messkampagnen.

Anforderungen:

Abgeschlossene Ausbildung naturwissenschaftlich-technischer Richtung (ETH oder HTL).

Sicherheit im mündlichen und schriftlichen Ausdruck.

Einige Jahre Praxis in einem bei uns anfallenden oder verwandten Arbeitsbereich. Qualifikation als Vorgesetzter.

Fremdsprachen: Auf jeden Fall Englisch.

Kenntnisse der öffentlichen Verwaltung sind von Vorteil.

Angebot:

Modernes lufthygienisches- und Lärmmesslabor.

Qualifizierter Mitarbeiterstab als Garant einer erfreulichen Teamarbeit.

Bedingt durch eine vielseitige Tätigkeit ergeben sich interessante Kontakte.

Weiterbildung wird gefördert.

Sichere Stelle mit sehr guten Sozialleistungen.

Bewerbungen sind zu richten an den Vorstand des Gesundheits- und Wirtschaftsamt Walchestr. 31, 8035 Zürich.

Auskunft erteilt R. Rother, Personalchef, Tel. 216 20 20

## Berichte, Informationen

### Die Aerosolindustrie verzeichnet grosse Fortschritte bei der Umstellung auf FKW-freie Sprays

Anlässlich der Feier zum 25jährigen Bestehen der Aerosol-Service AG Riehen und Möhlin gab A. Dick von der Geschäftsleitung bekannt, dass die Umstellung auf FKW-freie Treibgase in vollem Gange sei. Bereits heute schlüsselt sich die Produktion wie folgt auf: 36,8% FKW-frei, 16,0% Gemische mit erheblicher Reduktion des FKW-Anteils und 47,2% FKW. Bis in einem Jahr will die Aerosol-Service AG mindestens 90% aller Aerosole mit umweltfreundlichen Treibmitteln auf den Markt bringen. Dabei muss betont werden, dass dies ohne gesetzgeberischen Druck vollzogen wird, da ja bekanntlich die von Rowland und Molina 1974 aufgestellte Hypothese über den Ozonabbau durch erhöhte Konzentration an FKW in der Stratosphäre trotz verstärkter Forschungsaktivitäten, vor allem in den USA, bis heute nicht widerlegt werden konnte.

Die 1953 gegründete Aerosol-Service AG ist nicht nur die führende Firma der Aerosolbranche in der Schweiz, sondern auch eine der ältesten und namhaftesten in Europa. Die Geschäftsleitung, der Einkauf

und Verkauf sowie das zentrale Laboratorium sind in Riehen untergebracht, während sich die Produktionsstätte mit 10 automatischen Aerosol-Abfülllinien verschiedener Kapazitäten in Möhlin befindet. Daneben stehen der Firma zusätzlich mehrere halbautomatische Linien für die treibgaslose Abfüllung von Töpfen, Tuben, Flaschen, Sticks, Roll-ons usw. zur Verfügung. Entgegen ihrem Namen ist die Aerosol-Service AG also nicht nur Aerosolabfüller, sondern auf modernste Weise für das Herstellen, Abfüllen und Verpacken von Produkten in Behältern und Packungen aller Art eingerichtet.

Abgesehen vom reinen Abfüll- und Verpackungsservice erbringt die Firma weitere Dienstleistungen. Dazu gehören insbesondere:

- Einkauf der Behälter, der Verschlüsse, der Ventile und Verpackungen für den Kunden;
- Entwicklung und Herstellung neuer Produkte im Auftrag der Kunden oder aus Eigeninitiative für den Kunden;
- Analysen von Rohstoffen und Qualitätskontrollen;
- Lagerhaltung und Exportbereitstellung, resp. Versand;

- Marketingberatung;
- Projektierung, Entwicklung und Konstruktion von Anlagen, Maschinen und Geräten für den gesamten Verpackungsbereich (z. B. Wasser-Prüfbad für Aerosoldosen, Druckprüfgeräte, Förderanlagen u. ä.) durch die Comes, ein technisches Departement der Aerosol-Service AG.

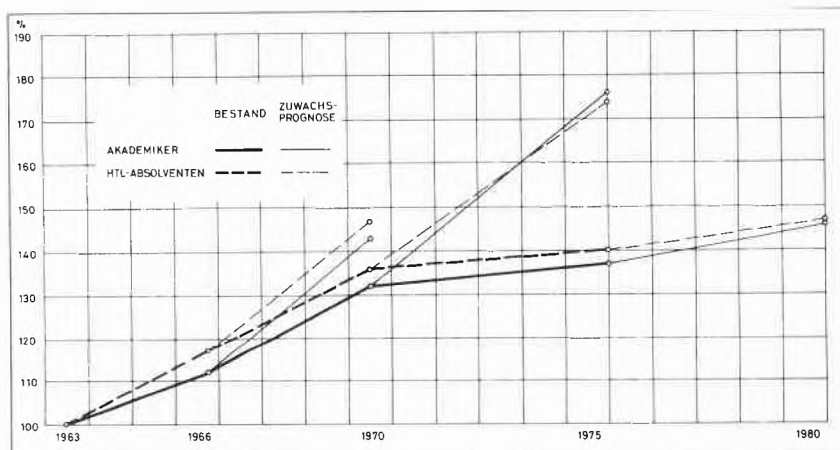
Aufgrund der Tatsache, dass die Aerosol-Service AG sehr grossen Wert auf Sorgfalt und Qualität legt, kann sie namhafte, multinationale Konzerne zu ihren Kunden zählen. Die dadurch bedingte Vielfalt an abzufüllenden Produkten ermöglicht es der Firma, in ständigem Kontakt mit dem Markt, sich den Erfordernissen und Besonderheiten der Produkte anzupassen und mit den ständig wechselnden Bedürfnissen der Konsumenten Schritt zu halten. Aerosol-Service beschäftigt heute ungefähr 200 Mitarbeiter. Die täglich ca. 100000 produzierten Einheiten verteilen sich im Durchschnitt auf 75% Aerosole und 25% Nicht-aerosole. Insgesamt umfasst die Produktion ungefähr 800 Produkte für 120 Kunden.

### Verminderte Wachstumserwartungen: Bestände und Zuwachsprognosen für Akademiker (Naturwissenschaftler, Ingenieure und Mediziner) und HTL-Absolventen in der Industrie

Die Abbildung zeigt als Ergebnis der vom Vorort des Schweizerischen Handels- und Industrie-Vereins 1966, 1970 und 1976 durchgeführten Erhebungen die Bestände und Zuwachserwartungen für Akademiker und HTL-Absolventen, beginnend mit den als 100% angenommenen Beständen von 1963. Eine 1966 gemachte Zuwachsprognose für die Akademiker hat sich 1970 zu 64%, diejenige für die HTL-Absolventen sogar noch zu 70% erfüllt. Dass im Jahre 1970 ein unverminderter Wachstumsglaube vorherrschte, ist aus den Zuwachsprognosen

für 1975 zu erkennen, die ebenso steil verlaufen wie die Erwartungen von 1966. Doch Ende 1975 präsentiert sich eine völlig veränderte Situation, sind doch kaum 10% des erwarteten Zuwachses beider Berufskategorien erreicht worden. Dies zeigt die allgemeine Ernüchterung über die wirtschaftliche Entwicklung seit 1973. Was sich auch in den recht bescheiden gewordenen personellen Zuwachserwartungen für 1980 ausdrückt, die im Mittel für Akademiker und HTL-Absolventen je 5% betragen.

Quelle: ETH-Bulletin, Nr. 143



### Jahresbericht der Europäischen Föderation Korrosion (EFK) – Teil I 1974/75 und Teil II 1975/76

Die Teile I und II des Jahresberichtes der EFK erscheinen seit 1970 jeweils getrennt im Zweijahres-Turnus.

Teil I des Jahresberichtes 1974/1975 (Preis DM 70.-)

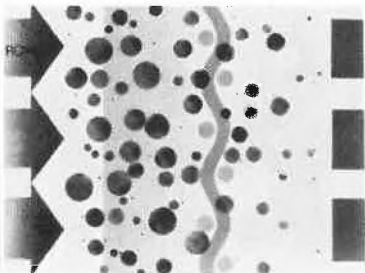
Der Bericht gibt Auskunft über die Tätigkeit der Föderation: die zentralen Komitees, die Arbeitsgruppen sowie die Veranstaltungen der EFK. Die Arbeitsgruppen sind wie folgt: Inhibitoren – Korrosionsschutz von Stahlkonstruktionen – Korrosion durch heisse Gase und Verbrennungsprodukte – Korrosion in der Kerntechnik – Prüfmethode der Spannungsrisskorrosion – Einfluss des Oberflächenzustandes auf die Korrosion – Ausbildung auf dem Korrosionsgebiet – Grundlagen und Anwendung physikalisch-chemischer Korrosionsprüfmethode – Meerwasserkorrosion, und Komitee über Dokumentation und Information auf dem Gebiet der Korrosion in Europa. Der Bericht enthält unter anderem Namen und Anschriften der aktiv in den verschiedenen Gremien der Föderation mitarbeitenden Fachleute. Am Ende des Berichtes befindet sich ein Namensregister. Aufgabe der Föderation ist es, die Arbeit ihrer Mitgliedsvereine zu koordinieren und die Experten aus den verschiedenen Ländern zusammenzuführen. Dementsprechend hat der Jahresbericht weniger den

Heimbach präsentiert:

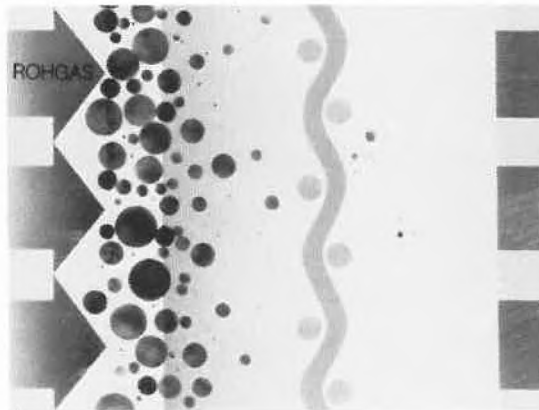


# System Oberflächenfiltration

Oberflächenfiltration – für Entstaubung, Flüssigkeitsreinigung und Produkt-Filtration. Ein Begriff, der den gesamten Bereich der industriellen Filtration entscheidend beeinflusst. Ein Begriff, der am deutlichsten differenziert, Unterschiede sichtbar macht.



Konventioneller Nadelfilz.



Oberflächenfiltration – für erstklassige Abscheideleistungen; für verbesserte Luftdurchlässigkeit, erhöhte Flächenbelastung und reduzierten Differenzdruck.

Heimbach bietet die Lösung aller Filtrationsprobleme.



**Heimbach - der Spezialist für Entstaubung, Flüssigkeitsreinigung und Produkt-Filtration**



Thomas J. Heimbach GmbH & Co.,  
Postfach 566, 5160 Düren 1  
Tel. (0 24 21) 802-247

**Interessenten-Abschnitt**

- Wir möchten mehr über Problemlösungen in den Bereichen:
- Entstaubung
  - Flüssigkeitsreinigung
  - Produkt-Filtration
- wissen und bitten um
- Zusendung des 16seitigen Filterbreviers
  - den Besuch Ihres Fachberaters.

**Interessenten-Abschnitt**

- Wir möchten mehr über Problemlösungen in den Bereichen:
- Entstaubung
  - Flüssigkeitsreinigung
  - Produkt-Filtration
- wissen und bitten um
- Zusendung des 16seitigen Filterbreviers
  - den Besuch Ihres Fachberaters.

Name \_\_\_\_\_

Abt. \_\_\_\_\_

Firma \_\_\_\_\_

Branche \_\_\_\_\_

Telefon \_\_\_\_\_

Straße \_\_\_\_\_

PLZ/Ort \_\_\_\_\_

Zweck, Forschungsergebnisse und Erfahrungen mitzuteilen, als vielmehr Antwort zu geben auf die Frage: «Wer arbeitet wo auf welchem Gebiet?»

Teil II des Jahresberichtes 1975/1976 (Preis DM 60.-)

Der Bericht enthält die Tätigkeitsberichte der einzelnen Mitgliedsvereine und Korrespondierenden Gesellschaften auf dem Gebiet der Korrosion. Am Ende des Berichtes befindet sich ein Namensregister.

Die beiden Teile des Jahresberichtes der EFK sind nicht durch den Buchhandel beziehbar. Die Berichte sind auf Bestellung beim

Generalsekretariat der EFK, Büro Frankfurt/Main, c/o DECHEMA, Postfach 970146, D-6000 Frankfurt/Main, erhältlich.

## Chemie-Wirtschaft

### 40 Jahre Reichhold Chemie AG

Kürzlich feierte das in Hausen bei Brugg gelegene Chemie-Unternehmen seinen vierzigsten Geburtstag. Anlässlich eines Presseempfangs hatten wir Gelegenheit, uns eingehend über das Unternehmen und seine Geschichte orientieren zu lassen.



1938 begann eine Gruppe von Schweizer Unternehmern mit der Veredelung von Ölen für die Lack- und Farbenindustrie in den markanten Gebäulichkeiten der damals stillgelegten Zementfabrik in Hausen, wo sich übrigens die Firma auch heute befindet. 1951 erfolgte der entscheidende Durchbruch: das Hausener Unternehmen konnte sich durch einen Lizenzvertrag den Reichhold Chemicals Inc. im amerikanischen White Plains (N.Y.) anschließen.

Diese amerikanische Gesellschaft datiert aus den frühen zwanziger Jahren und wurde durch den heute noch amtierenden Präsidenten und gebürtigen Berliner **Henry H. Reichhold** gegründet. Mit ihren nicht weniger als 43 über ganz Amerika verteilten Produktionsstätten ist die Gesellschaft einer der am stärksten diversifizierten und gleichzeitig einer der grössten Kunstharz-Hersteller der Welt.

1964 und in den folgenden Jahren erwarb die Reichhold Chemie AG Hausen verschiedene Lack- und Farbenfabriken in der Bundesrepublik Deutschland wie auch die Aktienmehrheit des Wiener Reichhold-Betriebes.

Das Aktienkapital des Hausener Unternehmens seinerseits ist inzwischen zur Mehrheit von den «Amerikanern» übernommen worden, so dass heute ein echtes Konzernverhältnis besteht zwischen den europäischen Tochtergesellschaften, «Hausen» und dem amerikanischen Stammhaus. Der jubelnde Schweizer Betrieb ist Produktions- und Holdinggesellschaft zugleich, einerseits produziert er mit seinen 170 Mitarbeitern jährlich mehr als 25000 Tonnen Rohstoffe und Zwischenfabrikate für die kunststoffverarbeitende Industrie, für Gießereien und für die Lack- und Farbenfabrikation; andererseits kontrolliert er als Holdinggesellschaft die Produktionsbetriebe in Österreich und in Westdeutschland.

Seit dem Wegfall der Warenzölle zwischen der Schweiz und den EG-Staaten beliefert das Werk neben der schweizerischen Kundschaft (ca. 45%) auch Abnehmer in den Nachbarstaaten Deutschland, Frankreich und Italien. Damit zielt das Kapazitätswolumen der Anlagen in Hausen über die Grenzen des Schweizer Marktes hinaus: dank dieser breiten Grundlage wird die Grössenordnung erreicht, welche die Voraussetzungen einer erwünschten chemisch-technischen Entwicklung und eines entsprechenden anwendungstechnischen Kundendienstes bilden, von dem die Schweizer Kunden in hohem Masse profitieren.

Und dank dieser breiten Basis kann auch wirkungsvoller Umweltschutz betrieben werden, der sich zum Beispiel in der werkeigenen Kläranlage oder Abfallverbrennungsanlage manifestiert. Wie uns dazu versichert wurde, werden jährlich 30% aller Investitionen für umweltschützende Massnahmen und Einrichtungen eingesetzt.

*Ein interessantes Jubiläums-Geschenk an die Öffentlichkeit*

Die Reichhold Chemie AG hat den vierzigsten Geburtstag zum Anlass genommen, der nachbarschaftlichen Öffentlichkeit ein

Präsent zu machen. Wie es sich für ein Unternehmen in Vindonissas (Windisch) Umgebung schickt, ist eine exklusive Grabung «Zur Beweisführung der Existenz einer keltischen Siedlung in Vindonissa» finanziell ermöglicht worden.

Diese Grabung, welche übrigens das gesteckte Ziel erreicht hat, ist in der Firmen-Broschüre der Reichhold Chemie AG in Form einer Bildreportage und eines detaillierten Berichtes des Aargauer Kantonsarchäologen Herrn *Martin Hartmann* anschaulich festgehalten: vor den Römern lebten bereits Kelten in Vindonissa, dies beweist die gefundene Münze des Typus Turonos-Cantorix, die jetzt den Jubiläums-Anhänger, den jeder Reichhold-Mitarbeiter erhalten hat, zierte.

### Sandoz im ersten Halbjahr 1978

Der Konzernumsatz des ersten Semesters 1978 betrug 2250 Mio Franken gegenüber 2441 Mio Franken im Vorjahr. Der Rückgang von 7,8% geht ausschliesslich auf die Wechselkursveränderungen zurück. Die währungsbedingten Umsatzeinbussen gegenüber der Vergleichsperiode des Vorjahres beliefen sich auf 514 Mio Franken und stiegen damit auf eine noch nie erreichte Höhe. Zu Vorjahreskursen hätte der Konzernumsatz um über 13% zugenommen. Die einzelnen Departemente entwickelten

sich wie folgt:

Sparte	1. Sem. 1977 Mio Fr.	1. Sem. 1978 Mio Fr.	Veränderung %
Farben	664	569	- 14,3
Pharma	1157	1057	- 8,6
Agro	136	161	+ 18,4
Saatgut	231	206	- 10,8
Ernährung	253	257	+ 1,6
Total	2441	2250	- 7,8

Auf den verschiedenen Märkten wurden Verkaufserfolge erzielt, die in den ausgewiesenen Zahlen nicht zum Ausdruck kommen. So verzeichnete das Departement Farben in fast allen wichtigen Absatzgebieten in Landeswährung höhere Umsätze. Die Verkäufe von Pharma entwickelten sich auf den meisten Märkten befriedigend. Agro steigerte die Umsätze erheblich, sogar in Schweizerfranken ausgedrückt. Das Saatgut-Geschäft, das unter ungünstigen Witterungsbedingungen litt, verzeichnete in Landeswährung eine Zunahme der Umsätze. Die Produkte des Departements Ernährung erfreuten sich wiederum einer guten Nachfrage.

Die Ertragsentwicklung des ersten Halbjahres 1978 wurde durch die erneute Verschlechterung der Währungsverhältnisse spürbar beeinflusst.

Wie wird die Qualität Ihrer Produkte beurteilt? Entspricht sie den Spezifikationen? Liegen noch Verunreinigungen vor? Können Sie die Zusammensetzung unbekannter Verbindungen aufklären? Werden alle erforderlichen Identitäts-, Material- und Applikationsprüfungen sowie Entwicklungsaufgaben fachgerecht erledigt? Verfügen Sie über geeignete Testmethoden?

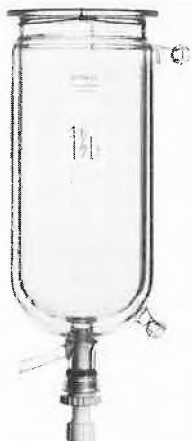
Wir helfen Ihnen gern durch

- die Übernahme von Analysen- und Untersuchungsaufträgen sowie
- die Bearbeitung chemischer Probleme!

**rob. ehrismann ag**

chemisch-analytisches Laboratorium  
hauserstrasse 53, ch-5200 windisch  
telefon 056 / 41 77 88

Leserdienst 147



## Thermostatische Planschliff-Gefässe System SCHMIZO ILMAC Halle 26 Stand 233

- Umfangreichstes und grösstes Programm seiner Art
- Verschiedene Ausführungen bis 20 Liter
- Drei genormte Planschliffe 98 mm / 137 mm / 150 mm
- Zwei patente Verschluss-Systeme (druckfest)
- Planschliff-Deckel in jeder gewünschten Ausführung
- Bitte fordern Sie den Spezialkatalog (mit Massskizzen) an

**SCHMIZO Hs. Schmid Laboratoriums- und Wassertechnik  
CH-4800 Zofingen/Schweiz**

Leserdienst 148

# Forschung, Wissenschaft

## Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Vernetzung von Elastomeren \*

H. Schnecko \*\*, Dunlop-Forschung, Hanau

### Abstract

The introduction states the importance of crosslinked polymers in the realms of plastics and rubbers generally. Then the following areas are treated:

- Sulfur crosslinking. Here, novel results on model vulcanization are reported
- Telechelics as liquid starting material for filled polyurethanes
- Various new crosslinking reactions which function via double bond attack on the polymer chains
- Shear-sensitive prevulcanization of SBR

The importance of the thermal stability of elastomeric networks is discussed with respect to the synthesis of temperature-stable systems. On the other hand 3 examples are quoted for possibilities and problems in the field of reversible crosslinking.

### Verwendete Abkürzungen für Polymere

BR	Butadienkauschuk
CR	Chloroprenkauschuk
CI-IIR	Chlorbutylkauschuk (siehe IIR)
DIC	Diisocyanat
EPDM	Ethylen-Propylen-Dienkauschuk
HTR	Temperaturbeständiger Kautschuk
IIDR	konjugierter Dien-Butylkauschuk
IIR	Butylkauschuk (Isobutylen-Isoprenopolymere)
IPS	Isocyanatophenyl-sulfonylchlorid
IR	Isoprenkauschuk (synthet. cis 1,4-Polyisopren)
LPEG-(allyl) <sub>2</sub>	niedermolekulares Polyethylenoxid mit 2 endständigen Allylgruppen
MDI	Diphenylmethan-diisocyanat
NBR	Nitrilkauschuk (Acrylnitril-Butadiencopolymere)
NR	Naturkauschuk
PPG	Polypropylenglykol
PUR	Polyurethan
SBR	Styrol-Butadienkauschuk

### 1. Einleitung

Zur Standortbestimmung soll eingangs kurz allgemein auf die Bedeutung vernetzter Systeme eingegangen werden. In den weiteren Kapiteln werden dann Beispiele für Entwicklungen auf dem Elastomersektor gegeben. Tabelle 1 zeigt schematisch, dass vernetzte Produkte innerhalb der heute hergestellten Polymeren mit rund  $\frac{1}{3}$  beteiligt sind. Man erkennt, dass gerade die ältesten makromolekularen Stoffe, nämlich der Naturkauschuk auf der Seite der Elastomeren und die Phenolharze bei den Duromeren, noch immer eine wichtige Rolle spielen, und sie werden diese zunächst wohl auch beibehalten. Formal betrachtet gibt es zwei Herstellungsverfahren

\* Hauptvortrag, 6. Internationales Makromolekulares Symposium, Interlaken, 8. und 9. Juni 1978.

\*\* Prof. Dr. H. Schnecko, Dunlop AG, Postfach 129, D-6450 Hanau

für vernetzte Polymere: den gleichzeitigen Aufbau von Polymerkette und Netzwerkstruktur aus niedermolekularen 2- mit mehrfunktionellen Verbindungen und die nachträgliche Schaffung von Verbindungsgliedern (Netzbrücken) zwischen zuvor hergestellten linearen Polymerketten mit entsprechenden reaktiven Gruppen. Sowohl von der Herstellung als auch von der Verwendung her liegt es nahe, Duromere mit der ersten, Elastomere mit der zweiten Synthesemöglichkeit in Verbindung zu bringen: Erstere sind engmaschig vernetzt, d. h. die Molekulargewichte zwischen den Vernetzungspunkten sind kleiner als bei Gummi, der normalerweise nur verhältnismässig wenig Fixpunkte aufweist (Molekulargewicht zwischen 2 Vernetzungsstellen  $M_c \geq 10000$ ).

Diese starre Einteilung ist jedoch keineswegs mehr berechtigt, denn es gibt mannigfache Überschneidungen: Im Bereich der Duromeren wird in zahlreichen Fällen zur Herstellung des Endprodukts nicht von den Grundbausteinen, sondern von vorpolymerisierten oder -kondensierten, noch flüssigen Komponenten mit Molekulargewichten von einigen 1000 ausgegangen, z. B. in Gestalt der Novolake, Polyester usw.

Andererseits sind Polyurethane (PUR), deren Einsatzgebiete in starkem Umfang auf der Elastomerseite liegen, eines von zahlreichen Beispielen für Polykondensations- bzw. -additionsprodukte ausserhalb der Duromeren, mit denen zusammen sie normalerweise, d. h. auch in Tabelle 1, aufgeführt werden.

Wegen der an sich fließenden Übergänge zwischen gleichzeitiger und nachträglicher Vernetzung werden in

Tabelle 1: Weltkunststoff- und Kautschukproduktion 1976 [6]

Gruppe	Menge (Mio t/a)	%-Anteil	
Thermoplaste	28,4	51	
Synthesfasern	8,6	16	
Duromere	7,0	13	
Phenol-Melamin-Harnstoff-Harze	} 2,7		
Unges. P-ester			1,5
Epoxide			0,3
Polyurethane			1,9
Sonstige			0,6
Elastomere			11,3
Naturkauschuk	3,5		
Synthesekautschuk	7,8		
Total	55,3	100	

diesem Referat auch vereinzelt PUR-Entwicklungen einbezogen, z. B. im Abschnitt 3.1., obwohl diese streng genommen nicht unter das Generalthema «Nachträgliche Modifizierung» fallen; immerhin handelt es sich aber bei den Komponenten um klassische Kautschukmoleküle.

## 2. Schwefelvulkanisation

Zunächst jedoch einige Betrachtungen zur klassischen Schwefelvulkanisation.

Hier sind in den letzten Jahren eine Vielzahl neuer Formulierungen entwickelt worden, auf die jetzt nicht eingegangen werden kann. Über Neuentwicklungen bei Elastomeren wird im weiteren Verlauf der Tagung noch berichtet; eine sehr gute Übersicht der Trendbewegung bei Kautschukchemikalien wurde kürzlich gegeben [1]. Der Einsatz neuartiger bzw. variiertes Vernetzungssysteme wird neben veränderten Produkthanforderungen vor allem durch Verarbeitungs- und Rationalisierungsansprüche (z. B. Heizzeitverkürzung), durch Zugänglichkeit und Preis der Verbindungen sowie durch toxische und Umweltprobleme bestimmt.

In bezug auf den Mechanismus der S-Vulkanisation geschieht der Fortschritt in jüngerer Zeit mühsam und in kleinen Schritten; man nimmt chelatartige Übergangsmetallkomplexe (Zn) als Reaktionszentren an, in die Schwefel und Polymerkette nach gemischten ionischen oder radikalischen Mechanismen inseriert werden [2, 3], ohne dass die Stufen bis ins einzelne geklärt wurden. Die Ergebnisse werden gestützt durch Analogreaktionen mit niedermolekularen Olefinen, deren Umsetzung mit S und Beschleunigern schon seit langem kinetisch und produktmässig verfolgt werden [3, 4].

Bei dieser Art von Modellvulkanisation sind nun in letzter Zeit Fortschritte durch gaschromatographische Analyse erzielt worden [5]. Als Substrat verwendet man 2-Methyl-2-penten, ein Modell für den Naturkautschuk (NR), und Abb. 1 zeigt ein typisches GC-Diagramm, das mit einem photometrischen S-Detektor erhalten wurde. Zusätzliche Information über die einzelnen Verbindungen liefert Kopplung mit der Massen-

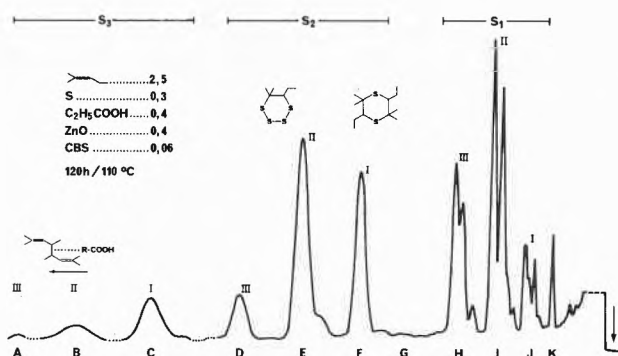


Abb. 1: GC-Produktspektrum der Modellvulkanisation. I, II, III: Gruppen der Mono-, Di- und Trisulfide  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ; nach [5].

spektrometrie; beispielsweise wurde zum ersten Mal ein cyclisches Tetrasulfid gefunden sowie eine Dehydro-Dimersäure, gebildet durch Reaktion mit Stearinsäure (im Modellversuch wurde Propionsäure eingesetzt).

Es treten fast immer Gruppen von mono-, di- und trisulfidischen Banden auf; innerhalb dieser Gruppen lassen sich noch die Typen I–III unterscheiden, die jeweils in ähnlichen Verhältnissen vorliegen. Man erhält also ein «Fingerprint-Spektrum» und kann nun auf elegante Weise den Einfluss verschiedenster Reaktionsbedingungen (Vulkanisationsverlauf, Alterung) und -partner (Beschleuniger, Russ) untersuchen. Interessant ist, dass die Ergebnisse der Modellvulkanisation zum einen gut mit der Schwefelbilanz ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_x$ ) aus selektiven Netzwerkspaltreaktionen an Polymeren (NR) übereinstimmen [4], ja dass andererseits sogar eine Beziehung zwischen S-haltigen Banden und mechanischen Eigenschaften wie z. B. dem Modul des mit verschiedenen Beschleunigern schwefelvernetzten Elastomeren besteht, siehe Abb. 2.

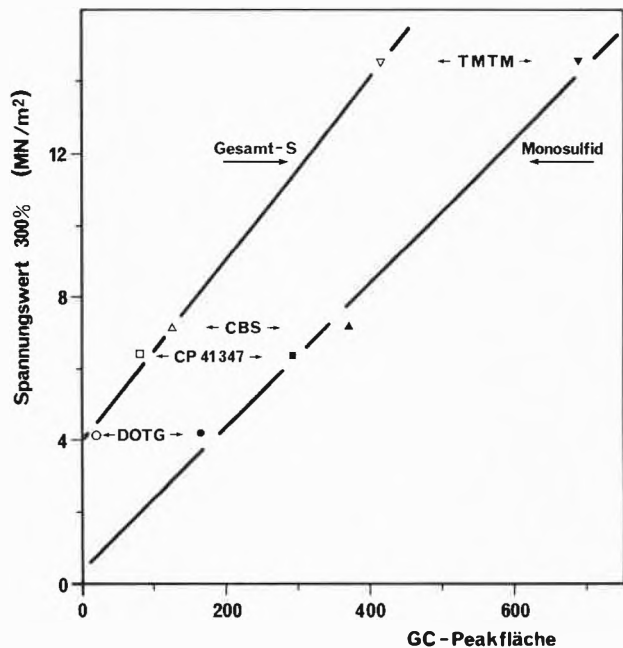


Abb. 2: Vergleich zwischen dem Modul von NR und der GC-Ausbeute an sulfidischen Produkten aus der Modellvulkanisation von cis-Methylpenten für 4 verschiedene Beschleuniger nach [5].

DOTG: di-o-Toluyguanidin  
 CP 41347: experiment. Beschl. (Monsanto)  
 CBS: c-Hexylbenzothiazyl-Sulfenamid  
 TMTM: Tetramethyl-Thiurammonosulfid

## 3. Neuartige Vernetzungssysteme

Es ist unbestritten, dass für füllstoffhaltige Polyelastomere (NR, SBR, BR, EPDM) die nachträgliche S-Vulkanisation nach wie vor grösste Bedeutung hat. Trotzdem gibt es heute bei der Vielfalt der Vernetzungsmethoden auch für Elastomere zahlreiche Systeme, die sich mehr oder weniger weit vom Schwefel als Vulkanisationsbestandteil entfernen [6]. Einige sollen hier betrachtet werden.

3.1. Telechelics für füllstoffhaltige Polyurethane

Eine interessante Brücke stellt füllstoffhaltiges, gegebenenfalls auch S-vernetzbares PUR dar. PUR hat bekanntlich grosse Bedeutung als Schaum (Weich-, Integral-, Hartschäume – volumenmässig würde dem PUR daher eine noch wesentlich grössere Zahl in Tabelle 1 zukommen).

Tabelle 2, Spalte 4 macht deutlich, dass PUR auch als nicht füllstoffhaltiges Elastomeres im Vergleich zu einem russgefüllten Standard-SBR (Spalte 3) ein beachtlich hohes Eigenschaftsniveau aufweist [7]. Für bestimmte Anwendungen, z.B. Giessreifen, erscheint nun die Verwendung flüssiger Polyenprepolymerer (besonders von Butadien, Isopren oder Copolymeren) als vorteilhaft, die zuvor bereits als PUR-Komponenten für Raketentreibstoffe von Interesse waren [8].

Tabelle 2: Vergleich verschiedener Polyurethane mit Standard-SBR

Eigenschaft	Dimension	SBR <sup>a)</sup>	~ Vulkollan <sup>b)</sup>	PUR <sup>a,c)</sup>
Härte	Shore A	61	80	68
Bruchfestigkeit	MN/m <sup>2</sup>	27	30	27
Bruchdehnung	%	540	650	590
Spannungsw. 100	MN/m <sup>2</sup>	2,7	3,3	1,9
Weiterreissf.	kN/m	24	55	27
T <sub>g</sub>	°C	- 40	- 23	

a) 50 phr HAF-Russ, S, Beschleuniger

b) Polyester/NDI/Butandiol [7]

c) Liquid SBR m. OH-Endgr., F = 1,97/MDI [13]

Zur Darstellung derartiger Telechelics mit OH-Endgruppen sind in Tabelle 3 einige prinzipielle Möglichkeiten zusammengestellt [9]. Eine möglichst gute Bifunktionalität (F = 2,0) ist ebenso wichtig wie hohe 1,4-Gehalte der Ketten-Mikrostruktur zur Erreichung eines tiefen T<sub>G</sub>. Die radikalische Initiierung, beispielsweise mit 4,4'-Azobis-4-cyano-n-pentanol, ergibt gute OH-Gruppenfunktionalität, wobei Endgruppendifekte durch Übertragungs-, Pfropfungsreaktionen usw. überdeckt sein können. Hingegen führt der Start durch bifunktionelle Li-organyle entweder zu unbefriedigenden Funktionalitäten und hohen Mol.-Masse (mangelnde Initiatorlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln) oder zu hohen Anteilen an Vinylgruppen und damit geringer

Tabelle 3: Darstellung von Dien-Telechelics (Butadien, Isopren; Mol.-masse ~2000)

Initiator	Lösungsmittel	F	1,4-Strukt.
Radikalisch			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	i-Propanol, H <sub>2</sub> O	2.2-2.3	80
HO-CH <sub>2</sub> - $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CN} \end{matrix}$ -N=	Kohlenw. st., DMF, etc.	2.0(2.3)	80
Ionisch			
Li-R-Li	Kohlenw. st. Äther etc.	1 -1.7 2.0	80 20

Kettenbeweglichkeit, d.h. relativ hohen Glasübergangstemperaturen (T<sub>G</sub> ~ - 40°C).

Auf die Bedeutung der Funktionalitätsverteilung, die sich einer Molekulargewichtsverteilung überlagern kann [9, 10], weist Abb. 3 hin; es können Fehlstellen bei der Kettenverlängerung entstehen. Ein weiterer, mehr grundsätzlicher Faktor ist die hohe Reaktivität von Diisocyanaten (DIC):

Man kann die Urethanbildung derartiger Telechelics unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durch GPC verfolgen, nachdem man evtl. noch vorhandenes, überschüssiges DIC mit Alkohol abgebrochen hat [11]. Die Molekulargewichtsverteilung der Telechelics führt oft zu Peak-Überlappungen, die sich rechnerisch auflösen lassen. Vergleichbare Ergebnisse werden aber auch hier wieder mit Modellsubstanzen erhalten; Abb. 4 zeigt das Gelchromatogramm der Umsetzung von Dodecandiol mit Methylen-Diphenyldiisocyanat (MDI) im Verhältnis OH:NCO = 1:2. Das zu erwartende isocyanat-«getippte» Prepolymere entsteht nur zu etwas mehr als 1/3, dazu höhere Homologe durch Weiterreaktion von Isocyanat-Endgruppen. Durch entsprechende Änderung der Molverhältnisse lässt sich das Produktspektrum steuern, der Anteil an unverbrauchtem DIC wächst aber eventuell noch weiter an.

Ein weiteres Problem betrifft die Verarbeitung. Das Einmischen von Russ in derartige Telechelics führt aus dem flüssigen in einen pastenartigen Zustand und die Verarbeitungstechnik muss entsprechend angepasst werden. Dass aber aus diesen Komponenten mit oder ohne [11] nachfolgende Schwefelvulkanisation [12, 13] brauchbare Eigenschaften resultieren, zeigt die letzte Spalte der Tabelle 2.

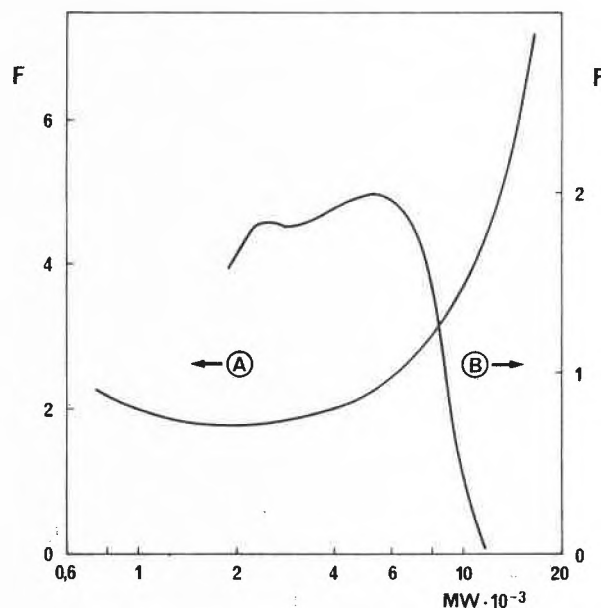


Abb. 3: Funktionalitätsverteilung in Abhängigkeit vom Mol. gew. (GPC) für radikalisch (Kurve A) und anionisch (Kurve B) initiiertes Polybutadien mit OH-Endgruppen [9, 10].

Am Rande sei erwähnt, dass Telechelics weitere Anwendungsgebiete haben, beispielsweise werden COOH-endgruppenhaltige Dienhomo- und -copolymere zur Elastifizierung von Epoxidharzen verwendet [14].

Sodann gibt es noch die Möglichkeit, durch Verwendung C=C-gruppenhaltiger Diole, z. B. von Allylätherglykolen in konventionellen PUR-Elastomeren zusätzliche Vernetzungen durch Peroxid- oder Schwefelverbindungen zu bewirken [15,16].

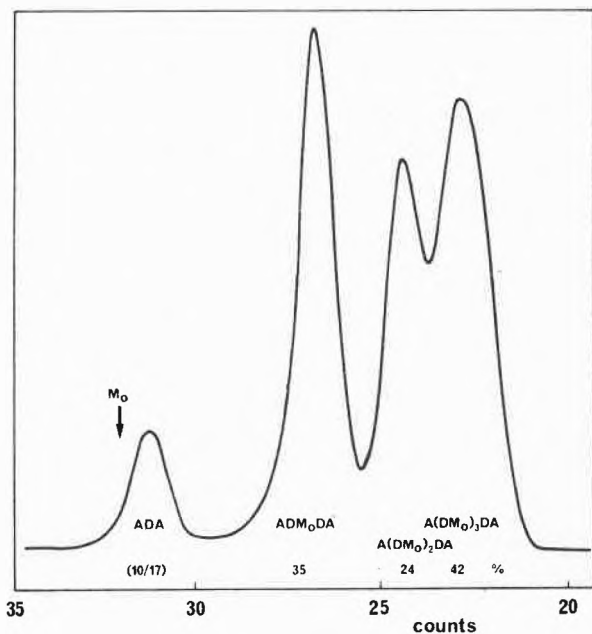


Abb. 4: GPC der Modellreaktion, Dodecandiol ( $M_0$ ) mit Methylendiphenyldiisocyanat (MDI = D) nach Abbruch durch i-Propanol (A). ADA-% sind gefundene/berechnete Konzentrationen.

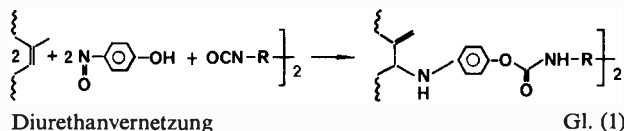
### 3.2 Anlagerung an Doppelbindungen

Weitere Vernetzungssysteme, die in jüngster Zeit Aufmerksamkeit gefunden haben, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie bekannte Additionsreaktionen aus der organischen Chemie, und zwar an die Doppelbindungen der Polymerkette, ausnutzen. In manchen dieser Systeme spielen Urethangruppen eine Rolle.

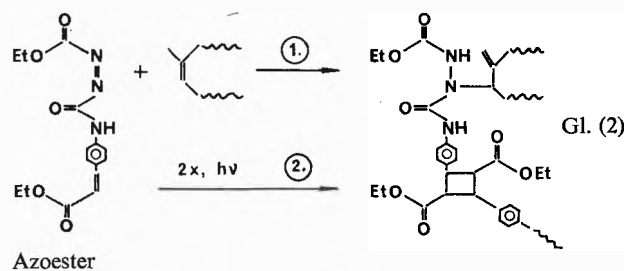
Tabelle 4: Vernetzung durch Anlagerung an Doppelbindungen

Nr.	Addition	Strukturmerkmal/Reaktion
1.	En-	Diurethan, Azoester, Antioxidants
2.	Nitren-	Bisazidoformiat
3.	1,3-dipolare	Ditetrazol, Dinitriloxid
4.	Sulfenylchlorid	Urethan (IPS)
5.	Diels-Alder	IIDR

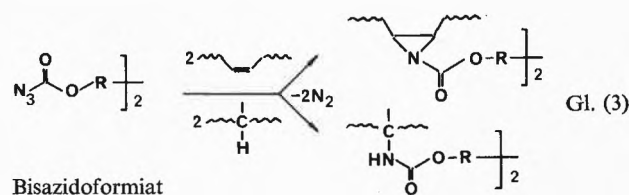
Als erstes ist in Tabelle 4, die einige solche Systeme zusammenfasst, die «en»-Addition aufgeführt [17]. Hierbei handelt es sich um die Reaktion aromatischer Nitroverbindungen, beispielsweise mit NR. Gl. (1) zeigt, dass Nitrosophenol zur Bildung von aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppierungen führt, die mit Diisocyanaten zu einer Diurethanvernetzung gebracht werden.



Dabei ist man sich über die Natur des Reduktionsvorgangs vom zunächst entstandenen Hydroxylamin zum Amin ebensowenig im klaren wie über die Additionsreaktion des Isocyanates. Sofern die Umsetzung in zwei Stufen erfolgt, ist eine Ablösung des basischeren Amin-Wasserstoffs unter Entstehung einer Harnstoffbrücke [18] wahrscheinlicher als der ursprünglich formulierte Angriff an der phenolischen OH-Gruppe [17]. Die «en»-Addition einer Azo-gruppe dient ebenfalls zur Fixierung an NR, wie im oberen Teil von Gl. (2) ausgeführt; in einer 2. lichtinduzierten Reaktion lassen sich die Zimtsäureeinheiten des Hydrazodiesteres dimerisieren und damit die Ketten vernetzen. Mit Hilfe dieser Reaktion können elastifizierte gedruckte Schaltungen hergestellt werden [17].

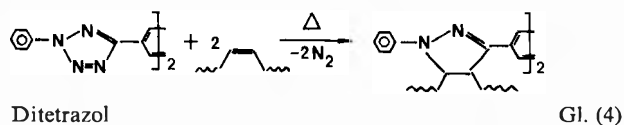


Eine dritte Möglichkeit des Einsatzes der «en»-Addition soll hier nur nebenbei Erwähnung finden, da sie nicht zur Vernetzung führt: Die Darstellung von polymergebundenen Antioxidantien, die wiederum über die Nitrosogruppen fixiert werden, beispielsweise durch Verwendung von N,N-diethyl-p-nitrosoanilin [19]. Unter Nr. 2 der Tabelle 4 sind die sehr reaktiven Bisazidoformiate aufgeführt, die aus Glykol, Phosgen und Na-azid gebildet werden [20]. In der Wärme ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) spaltet sich  $\text{N}_2$  ab, und das entstehende Nitren lagert sich an Doppelbindungen an. Bei gesättigten Polymeren kann auch eine Insertion in eine CH-Bindung erfolgen [Gl. (3)]. Nachteilig kann die  $\text{N}_2$ -Gasentwicklung (Blasenbildung) sein, ferner die Dehydrierungstendenz des Nitrens, die durch Abstraktion von zwei vicinalen H zum Carbamat führt und vernetzungsunwirksam ist.

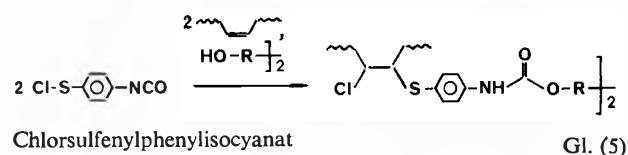


Auch die 1,3-dipolare Cycloaddition (Tab. 4, Nr. 3) lässt sich zur Vernetzung heranziehen. In Gl. (4) ist dies am Beispiel des Ditetrazols gezeigt [21]; der bei  $150\text{--}180^\circ\text{C}$  wiederum durch  $\text{N}_2$ -Abspaltung entstehende Nitrilimin-

1,3-dipol bildet mit C=C-Doppelbindungen der Polymerkette Pyrazolringe aus. Ebenso sind Dinitril-N-oxide zur Vernetzung geeignet, sogar bei tiefen Temperaturen (0°C) [22].



Interessant ist das aus p-Chlornitrobenzol über einige Zwischenstufen erhältliche Isocyanatophenyl-sulfenylchlorid (IPS, Nr. 4 der Tabelle 4), ein Reagenz, dessen SCl-Gruppe zunächst selektiv und unter milden Reaktionsbedingungen die Doppelbindung angreift, ohne Beteiligung der an sich hochreaktiven Isocyanatstruktur [23]. Die Vernetzung kann anschliessend mit Diolen erfolgen, siehe Gl. (5).



IPS kann beispielsweise zur Verbesserung der Endgruppenfunktionalität von Polyätherdiolen aus Ethylenoxid und Propylenoxid verwendet werden, die in geringem Umfang Doppelbindungen anstelle der gewünschten OH-Gruppen tragen [24]. Nach Umsetzung des Polyols mit DIC zum Prepolymeren werden die noch vorhandenen Doppelbindungen mit IPS ebenfalls in Isocyanatgruppen verwandelt [9]. Die dadurch erzielbaren relativen Eigenschaftsverbesserungen im fertigen PUR zeigt Abb. 5 im Vergleich zum unbehandelten Elastomeren. Schliesslich sollte die Diels-Alder Reaktion nicht unerwähnt bleiben (Tabelle 4, Nr. 5). Eine Möglichkeit, sie zur Vernetzung auszunutzen, ist in Gl. (6) dargestellt.

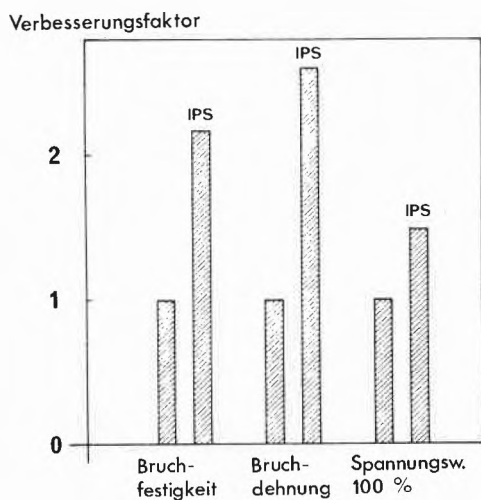
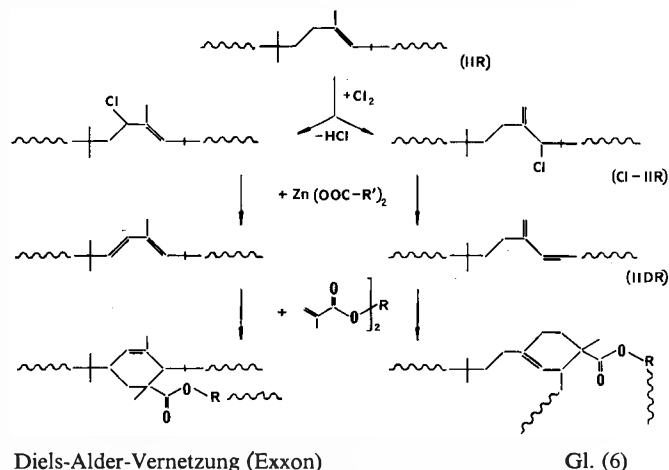


Abb.5: Relative Eigenschaftsverbesserungen eines aus Polypropylenglykol (PPG) hergestellten Polyurethanes durch Prepolymer-Nachbehandlung mit Isocyanatophenyl-sulfenylchlorid (IPS).



Voraussetzung ist dabei die Anwesenheit konjugierter Doppelbindungen entlang der Kette, wie sie aus Butylkautschuk (IIR, Copolymeres i-Butylen-Isopren) über die Zwischenstufe des Chlorbutylkautschuks (Cl-IIR) und dessen Dehydrochlorierung zum konjugierten Dienkautschuk (IIDR) entstehen [25,26]. Die Vernetzung zu thermisch recht stabilen Elastomeren geschieht dann mit Diacrylaten bzw. -methacrylaten. Die Aktivierungsenergie für diese Vulkanisation ist erheblich niedriger als bei Schwefel/Beschleuniger-Systemen des IIR.

### 3.3. Vernetzung von SBR

Hier handelt es sich um ein Beispiel aus einem Bereich, der vor der eigentlichen Elastomervernetzung liegt und die Rohfestigkeit von Kautschuk betrifft. Diese stellt ein wichtiges Verarbeitungsmerkmal dar, das besonders beim Zusammenbau von Teilen, beispielsweise am Rei-

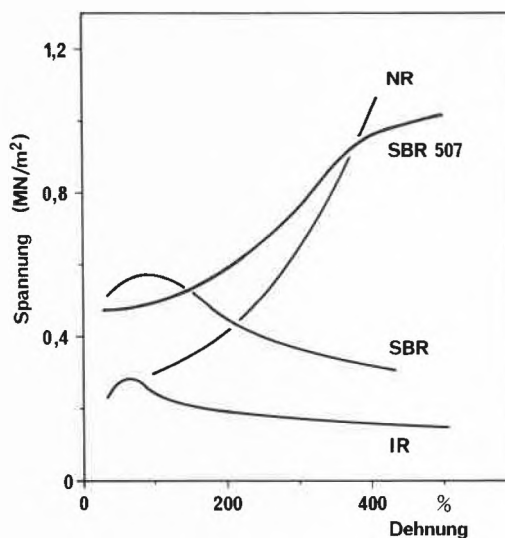


Abb. 6: Erhöhung der Rohfestigkeit für verschiedene Kautschuk-Russ (50 phr)-Mischungen bei 40°C, nach [27];

- NR: Naturkautschuk
- SBR: Styrol-Butadien Copolymer
- SBR 507: Vorvernetztes SBR
- IR: cis-Polyisopren



chenden perfluorierten Vinyläthern sind durch weitgehendes Fehlen von CH-Bindungen gekennzeichnet. Vernetzung und Verarbeitung derartiger Produkte sind oft problematisch; darüber hinaus ist das Eigenschaftsbild unter Normalbedingungen vielfach nicht sonderlich ansprechend: Die entsprechende Kurve (HTR) in Abb. 7 erleidet zwar bis zu hohen Temperaturen keinen starken Abfall der Zugfestigkeit, das Ausgangsniveau bei Zimmertemperatur ist aber entsprechend niedrig. Ähnliche Kompromisse werden ebenso bei anderen Eigenschaften (z. B. auch im Tieftemperaturverhalten) derartiger Elastomerer meistens deutlich.

4.2. Reversible Vernetzung

Der Wiederaufspaltung von Netzbrücken gilt nicht nur wissenschaftliches Interesse im Rahmen der Strukturzusammenhänge für die sonst nur schwer zugänglichen Netzwerke – sie hat auch, sofern sie reversibel ist, steigende Bedeutung im Rahmen der Wiederverarbeitbarkeit von Polymeren (Recycling).

Das Prinzip ist in Gestalt der thermoplastischen Elastomeren – d.h. über die physikalische Vernetzung von Mehrphasensystemen – bisher noch am ehesten verwirklicht. Diese weisen aber eine Reihe von Schwächen auf (Lösungsmittelunbeständigkeit, Nachgiebigkeit unter Langzeitbelastung und bei wenig erhöhten Temperaturen, usw.), so dass die Frage nach spaltbaren chemischen Netzbrücken noch immer aktuell erscheint. Vereinfacht ist die Problematik einer thermischen Reversibilität zu sehen in ausreichenden Energiedifferenzen zwischen den Temperaturen der Verarbeitung, der Vernetzung, der Beanspruchung und der Wiederaufspaltung ohne Schädigung der Hauptkette.

Die Anstrengungen sollen an drei Beispielen verdeutlicht werden.

4.2.1. Umesterung

Klare Vorstellungen, wie sich ein reversibles Netzwerk verhalten sollte, sind seit einigen Jahren vorhanden [32, 33]; sie sind in Abb. 9 schematisch angedeutet: Die affine Verformung der Netzbrücken im gedehnten Elastomeren führt zu einer rücktreibenden Kraft der ausgerichteten Polymerketten. Diese Kraft bricht zusammen, falls bei erhöhter Temperatur die Netzbrücken aufgehen; nach dem Abkühlen entsteht durch Wiederausbildung anders konfigurierter Vernetzungsstellen ein nunmehr spannungsfreier Formkörper.

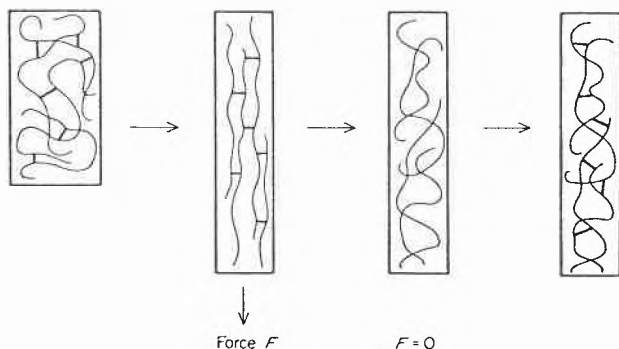


Abb. 9: Schematische Darstellung der Spannungsrelaxation bei reversibler Vernetzung, nach [32].

Eine Verfolgung dieses Ablaufs ist durch Spannungsrelaxationsmessungen gut möglich. Abb. 10 zeigt zunächst das hier verwendete System, das aus OH-gruppenhaltigem NR bestand, der mit Acetondicarbonsäureestern vernetzt wurde [32]. Die Reversibilität beruht auf einer Umesterungsgleichgewichtsreaktion mit freien OH-Gruppen am Polymeren. Diese war zuvor durch niedermolekulare Modellreaktionen gesichert worden.

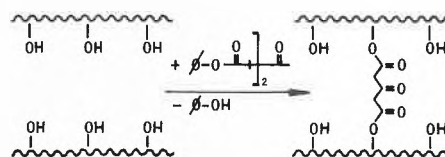


Abb. 10: Modifizierung von Naturkautschuk mit  $\beta$ -keto-Estern, nach [32].

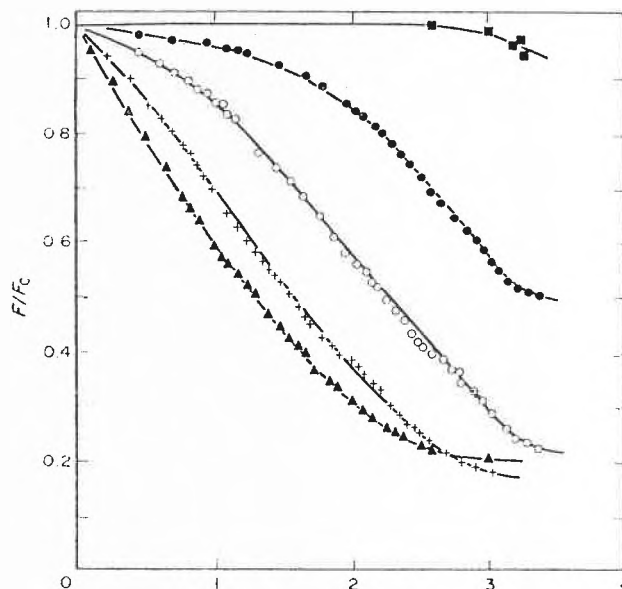


Abb. 11: Spannungsrelaxation von Naturkautschuknetzwerken. ■: C–C-Vernetzung; ●: Malonester-, ▲: Acetondicarbonsäureester-Netzwerke bei 158°C; + und ○: letztere bei 143 und 122°C.

Abb. 11 gibt die Ergebnisse der Spannungsrelaxationsmessungen als Funktion der Zeit wieder. Zum einen wird die hohe Stabilität von peroxid-, d.h. über C–C-Brücken verknüpftem NR, deutlich. Die gewünschte Umesterung findet bei erhöhter Temperatur in teilweise beträchtlichem Ausmass statt, aber sie geht in keinem Falle weiter als bis auf 20% zurück. Auch kinetisch war der Ablauf nicht in Übereinstimmung mit der Theorie, und schliesslich konnte keine befriedigende erneute Formgebung erzielt werden. Damit muss man den Schluss ziehen, dass teilweise stabile, permanente Netzbrücken vorlagen.

4.2.2. Schwefelvulkanisate

Für schwefelvernetzte, russgefüllte Kautschuke ist die

Problematik seit alters her bekannt: Regenerierverfahren sind nur in der Lage, einen unkontrollierten Teilabbau von Netzbrücken *und* Kettenmolekülen zu bewerkstelligen. Wie stark der Abfall im Eigenschaftsniveau ist, wenn man mehr oder weniger stark teilvernetztes Polymeres der eigenen Spezies zusetzt, soll Abb. 12 deutlich machen.

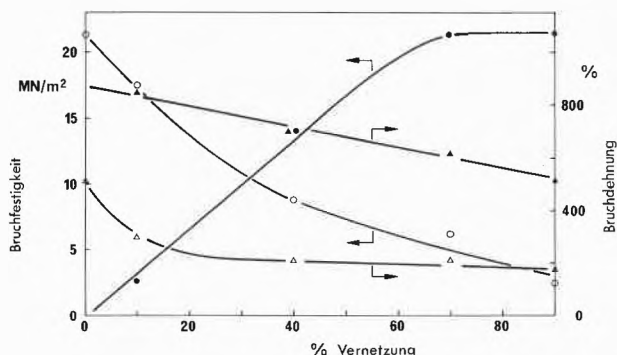


Abb. 12: Teilvernetzung von russgefülltem SBR (S, Beschleuniger) bei 150°C. Bruchfestigkeit und Bruchdehnung als Funktion des Vulkanisationsgrades von Teilvulkanisat ●, ▲ und des ausvulkanisierten Produkts, hergestellt nach Vermahlen desselben ○, △.

Hier wurde eine russgefüllte Standard-SBR-Mischung zunehmend schwefelvernetzt [34], das jeweils entstandene teilvulkanisierte Produkt feinvermahlen, gewalzt und ausvulkanisiert. In der Abb. sind Bruchfestigkeit und Bruchdehnung als Funktion des Vernetzungsgrades aufgetragen und zwar einmal für die Ausgangsmischung, und zum andern für das nach der teilweisen Vorvernetzung zu Ende vulkanisierte Produkt. Letzteres kann man näherungsweise als eine Mischung auffassen, die steigende Anteile an vernetztem Elastomeren enthält. Man erkennt, wie deutlich ausgeprägt bereits bei «Zusatz» von 10% Vulkanisat die Abnahme beider Eigenschaften ist. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass man mehr als 90% Netzwerkkabbau fordern müsste, um keine stärkere Einbusse in den Eigenschaften zu erleiden.

Auf der Suche nach der Ursache einer so unbefriedigenden Rückspaltungsbereitschaft von Schwefelnetzwerkstrukturen kann man grundsätzlich die Energieunterschiede einzelner Bindungen heranziehen [35]. Zunächst ist es so, dass die Bindungsenergien von S-C- bzw. S-S-Einfachbindungen um 22 bzw. 35% niedriger liegen als von C-C-Bindungen, wie Abb. 13 verdeutlicht. Danach könnte man eine gute Selektivität in der Spaltungstendenz erwarten. Diese Hoffnung wird jedoch zu nichte gemacht durch Betrachtung der Bindungsenergie der allylischen C-C-Verknüpfung in der Hauptkette, die mit 62 kcal/mol zwischen den beiden Typen von S-Bindungen liegt und somit ein vergleichbares Spaltungsniveau aufweisen dürfte. Darüber hinaus sind kooperative Wechselwirkungen zu erwarten; auch können zahlreiche Netzwerk-Rekombinationen auftreten, so dass man keine berechtigten Aussichten für thermisch selektive Spaltungsreaktion aufrechterhalten kann.

Zahlreiche Möglichkeiten zur Spaltung von Schwefelnetzwerken mit Hilfe *chemischer* Reagenzien sind bekannt geworden [4, 36], ohne dass dabei der Gesichtspunkt der Reversibilität im Vordergrund stand; auch eine Reihe praktischer Betrachtungen (Preis, Geruch, z. B. im Fall der Mercaptane) wären hier anzuknüpfen.

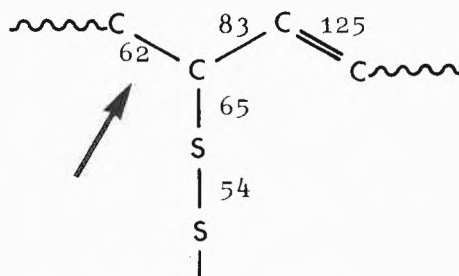
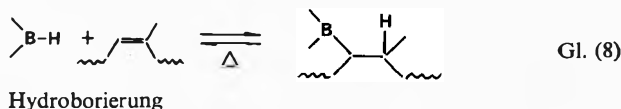


Abb. 13: Bindungsenergien im Schwefelnetzwerk (kcal/mol).

#### 4.2.3. Hydroborierung

Die Anlagerung von Borwasserstoff an Doppelbindungen ist in der niedermolekularen Chemie wohl untersucht; bei günstiger sterischer Konfiguration führt sie zu Trialkylboranen. Oberhalb 100°C kann die Rückreaktion, eine Dehydroborierung, eintreten [37].



Hydroborierung

Die Reaktion, Gl. (8), wurde für die Vernetzung von Elastomeren [38] und hier besonders im Hinblick auf ihre Reversibilität hin untersucht [39]. Um den Einsatz des gasförmigen  $B_2H_6$  zu vermeiden, verwendet man zweckmäßigerweise Komplexe mit Äthern oder Aminen als Elektronendonatoren. Tabelle 5 zeigt einige Ergebnisse bei der Vernetzung von NR mit verschiedenen Amin- und Aminoboranen. Die Vernetzungsausbeute ist auf Grund der  $M_c$ -Bestimmungen (Mol.-Masse zwischen 2 Vernetzungsbrücken) nicht sehr hoch (Wirkungsgrad  $f \sim 0,1$ , in grober Übereinstimmung mit

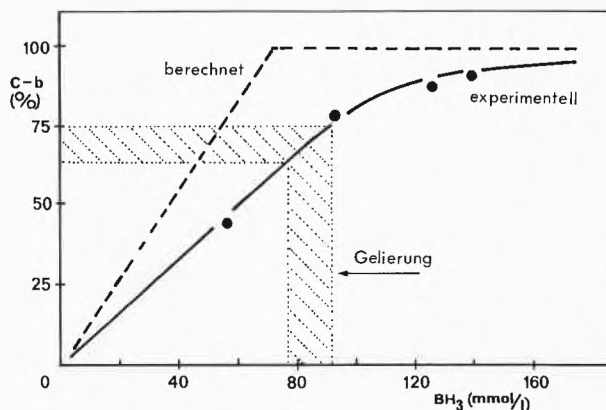







Abb. 14: Hydroborierung von niedermolekularem Polyethylenglykol mit Doppelbindungsendgruppen LPEG 1000 (allyl)<sub>2</sub> in Toluol bei 25°C. Umsatz der Endgruppen (als C-b) als Funktion des Verbrauchs an Boran, nach [33].

Tabelle 5: Vernetzung von Naturkautschuk (NR) mit Aminboran und Aminoboran bei 155 °C [39]

Nr.	Boran	Formel	molare <sup>a)</sup> B-Konzentr. (%)	$M_c \cdot 10^{-3}$ <sup>b)</sup>	$t_{90}$ <sup>c)</sup> (min)
1	Trimethylen-bis-piperidinboran	$H_3B \cdot NH$  $(CH_2)_3$  $NH \cdot BH_3$	9.09	16.9	45
2	Triethylaminboran	$H_3B \cdot N(C_2H_5)_3$	9.41	10.9	4
3	Trimethylen-bis-piperidinoboran	$H_2B-N$  $(CH_2)_3$  $N-BH_2$	9.24	77.1	5
4	Piperidinoboran	$H_2B-N$ 	11.16	26.0	80

a) 3 Gew.-%, in NR (SMR 3) auf der Walze eingemischt bei 55 °C

b) Mol.-Masse zwischen 2 Netzbrücken, aus Vulkanisationsmessungen mit dem Zwick-Scherscheibenrheometer

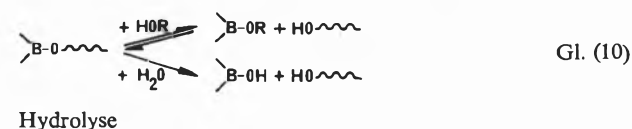
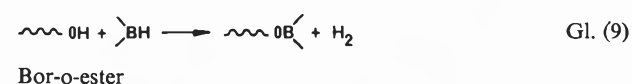
c) Zeit zum Erreichen von 90% des Endwertes der Vulkanisationskurve

anderen Boranen [38]) und die Vulkanisationszeiten sind teilweise recht unterschiedlich.

Unvollständiger Umsatz wird auch in Lösung mit Modellsubstanzen (LPEG(allyl)<sub>2</sub>: Telechelics von Ethylenoxid mit Allyl-Endgruppen) gefunden: Abb. 14 zeigt, dass einerseits stets ein Überschuss an Boran vorhanden sein muss, dass andererseits die Vernetzungsreaktion nach dem Gelieren noch weitergeht, so dass schliesslich auch Trialkylboranstrukturen gefunden werden [39].

Leider sind unter verschiedensten Reaktionsbedingungen keine ausgeprägten Hinweise auf ein Dehydroborierungsgleichgewicht, d. h. auf Reversibilität vorhanden. Bei Polyen-Elastomeren (IR, BR) ist auch die chemische Stabilität gegenüber Oxidation und Protonolyse gross, während bei Telechelics mit Doppelbindungs-Endgruppen (LPEG(allyl)<sub>2</sub>) ein irreversibler autoxidativer Angriff wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Ein ganz anderes Bild ergibt die o-Borsäureester-Reaktion Gl. (9), deren hydrolytische Anfälligkeit bekannt ist, Gl. (10).



Als Substrat lassen sich hier Polyäthylenglykole (mit OH-Endgruppen) einsetzen, deren Vernetzung mit Borankomplexen, z. B.  $BH_3 \cdot THF$ , ohne weiteres möglich ist. Ein Umesterungsgleichgewicht mit Alkohol ist sehr gut nachweisbar; Auflösung des Netzwerks durch Wasser und reversible Vernetzung mit Boran sind auch bei grossen Wasserkonzentrationen ohne weiteres möglich.

Hier besteht also eine gute Möglichkeit zur Erzielung eines reversiblen Netzwerks, allerdings nicht in wünschenswerter thermischer, sondern nur in chemischer

Reaktion. Darüber hinaus verbietet sich eine praktische Anwendung infolge der ausserordentlich grossen Empfindlichkeit der Boresterbindung gegenüber Hydrolyse: Durch Aufbewahren der vernetzten Produkte an der Luft erfolgt bereits Netzwerkabbau [39].

## 5. Schluss

Naturgemäss konnte hier nur eine beschränkte und willkürliche Auswahl neuerer Ergebnisse vorgelegt werden. Zu jedem der aufgeführten Gebiete liessen sich weitere Beispiele in mehr oder weniger grosser Vielfalt zitieren. Auch die Probleme konnten nur unvollständig angedeutet werden.

Unerwähnt geblieben sind auch verarbeitungstechnisch bedeutsame Entwicklungen wie z. B. Pulverkautschuk [40]; hierher gehören übrigens auch die angesprochenen füllstoffhaltigen PUR aus Telechelics (Abschn. 3.1.), die in der Elastomer-Spritz- oder Schleudergusstechnik ihren Verarbeitungsbereich finden sollten. Schliesslich ist auf mannigfache Entwicklungen von Elastomerblends hinzuweisen (z. B. SBR/Polyepichlorhydrin Blends [41] oder thermoplastische Kautschuke aus EPDM/Polyolefin, welche allerdings vielfach unvernetzt bleiben [42]), die den entsprechenden Modifizierungstendenzen auf dem Kunststoffsektor folgen. Unter wissenschaftlichen Aspekten seien schliesslich noch zwei Gebiete genannt, die ausserhalb dieser Betrachtung blieben, dennoch aber interessant und bedeutungsvoll erscheinen: Die Analytik vernetzter Systeme [43] und die Theorie der Gummielastizität [44, 45]. In beiden Bereichen dürfen auch in der Zukunft wichtige Erkenntnisse erwartet werden.

## Literatur

- 1 Th. Kempermann: *Kautschuk & Gummi* 31 (1978) 234.
- 2 M. M. Coleman, J. R. Shelton und J. L. Koenig: *I & EC Product R & D* 13 (1974) 154.
- 3 M. Porter in S. Oae, Ed.: *Organic Chemistry of Sulfur*, Plenum Press, N. Y. 1977, p. 71.
- 4 D. S. Campbell und B. Saville: *Proceed. Intern. Rubber Conf.* 1967, 1.
- 5 F. Lautenschlaeger: *Preprints Rubbercon 77*, Brighton Mai 1977, Nr. 16.

- 6 *H. Schnecko*: Vortrag GdCH-Fachgruppe Makromol. Chem., Bad Nauheim, April 1978; eingereicht in Angew. Makromol. Chem.
- 7 *K. Ellegast, W. Kallert und H. Schultheis* in Kunststoff-Handbuch VII, C. Hanser München 1966, 206.
- 8 *H. E. Marsh*: J. Macromol. Chem. *A3* (1969) 1397.
- 9 *H. Schnecko, G. Degler, H. Dongowski, R. Caspary, G. Angerer und T. S. Ng*: Angew. Makromol. Chem. *10* (1978) 9.
- 10 *J. N. Anderson, S. K. Baczek, H. E. Adams und L. E. Vesceilius*: J. Appl. Polymer Sci. *19* (1975) 2255, 2269.
- 11 Unveröffentlichte Ergebnisse der Dunlop-Forschung Birmingham/Hanau.
- 12 *L. S. Kofman, G. N. Petrov und A. E. Kalaus*: Zh. Vses. Khim Ob-va *19* (1974) 676; Chem. Abstr. *83* (1975) 80791.
- 13 DAS 26 02 495, 5. 1. 1978, Michelin & Cie.
- 14 *A. R. Siebert und C. K. Riew*: ACS, Div. Org. Coat & Plast. Prepr. *31/1* (1971) 552.
- 15 DOS 1745102, 17. 2. 1972, Michelin & Cie, Erf. G. Rouzier.
- 16 *O. Lorenz und H. J. August*: Kautschuk & Gummi *28* (1975) 195.
- 17 *M. Porter*: European Rubber J. *159/10* (1977) 13.
- 18 *F. K. Lautenschlaeger und M. Myhre*: Rubber Chem. Tech. *47* (1974) 101.
- 19 *M. E. Cain, G. T. Knight, P. M. Lewis und B. Saville*: Rubber J. *150/11* (1968) 10.
- 20 *D. S. Breslow, W. D. Willis und L. O. Amberg*: Rubber Chem. Tech. *43* (1970) 605.
- 21 *N. V. Schwartz*: J. Appl. Polymer Sci. *16* (1972) 2715.
- 22 USP 3,390,204, 24. 6. 1968, Hercules Inc., Inv. D. S. Breslow.
- 23 *H. Holschmidt und G. Oertel*: Angew. Makromol. Chem. *9* (1969) 1.
- 24 *D. M. Simons und J. J. Verbanc*: J. Polymer Sci. *44* (1960) 303.
- 25 *F. P. Baldwin, I. J. Gardner und J. A. Rae*: Rubber Chem. Tech. *49* (1976) 390.
- 26 *F. P. Baldwin und I. J. Gardner* in *S. S. Labana*, Ed.: Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers, Academic Press, N. Y. 1977, p. 273.
- 27 *E. J. Buckler, G. J. Briggs, J. F. Henderson und E. Lasis*: Europ. Rubber J. *159/7* (1977) 21.
- 28 *N. N.*: Kunstst. *63* (1973) 616.
- 29 *D. P. Tate*: J. Polymer Sci., Polymer Symp. *48* (1974) 33.
- 30 *G. H. Kalb, R. W. Quarles und R. S. Graff*: Appl. Polymer Symp. *22* (1973) 127.
- 31 *W. W. Schmiegel*: Vortrag GdCH-Fachgruppe Makromol. Chem. Bad Nauheim, April 1978.
- 32 *D. S. Campbell*: Br. Pol. J. *5* (1973) 55.
- 33 *U. Steffen*: Dissertation Universität Mainz, 1974.
- 34 *T. Walton*: Dunlop Research Center, Birmingham, unveröffentl.
- 35 *T. L. Cottrell*: The Strength of the Chemical Bonds, 2. Ed., Butterworths, London 1958, 273.
- 36 *M. L. Studebaker und L. G. Nabors*: Rubber Chem. Tech. *32* (1959) 941.
- 37 *M. Grassberger*: Organische Borverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- 38 *C. S. L. Baker, D. Barnard und M. Porter*: Rubber Chem. Tech. *43* (1970) 501.
- 39 *H. Schnecko und U. Steffen*: Makromol. Chem. *177* (1976) 1725.
- 40 *C. W. Evans*: Gummi Asbest Kunstst. *30* (1977) 488.
- 41 *B. F. Goodrich*: Techn. Merkblatt HM-14, Hydrin 400.
- 42 *G. Heufer*: Kunstst. *68* (1978) 145.
- 43 *D. Braun*: Vortrag GdCH-Fachgruppe Makromol. Chem. Bad Nauheim, April 1978; erscheint in Angew. Makromol. Chem.
- 44 *A. S. Dunn*, Ed.: Rubber and Rubber Elasticity, Polymer Symp. *48*, Interscience N. Y. 1974.
- 45 *L. R. G. Treloar*: The Physics of Rubber Elasticity, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- 46 *P. Wright und A. P. C. Cumming*: Solid Polyurethane Elastomers, MacLaren London, 1969.

## Vortragsreferate

### Chemische Gesellschaft Zürich

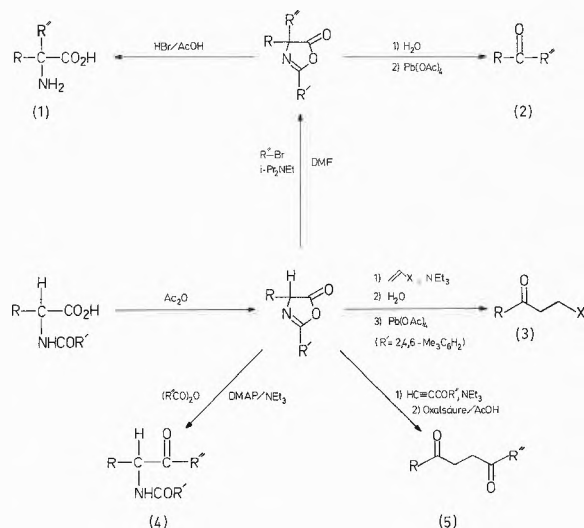
24. Mai 1978

Prof. Dr. *W. Steglich* (Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, Gerhard-Domagk-Strasse 1, D-5300 Bonn/BRD)

#### Aminosäuren als Synthesebausteine und Vehikel für C-C-Verknüpfungen

Mit den  $\alpha$ -Aminosäuren stellt die Natur dem Chemiker einen Satz von «Fertigbausteinen» zur Verfügung, der bisher ausserhalb der Peptidchemie wenig zu Synthesen genutzt worden ist. Wir haben deshalb versucht, allgemeine Methoden zur Überführung von Aminosäuren in andere Verbindungstypen zu entwickeln.

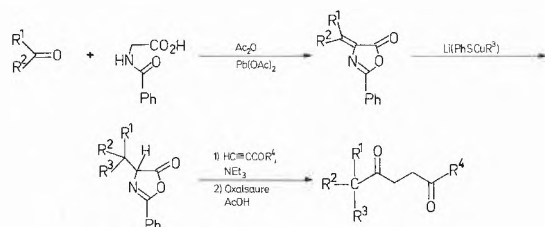
Geeignete Zwischenprodukte für derartige Umwandlungen sind die aus  $\alpha$ -Aminosäuren leicht zugänglichen Oxazolin-5-one [1]. Setzt man sie in Gegenwart tert. Amine mit Elektrophilen um, so entstehen 4-substituierte Oxazolinone, die durch Folgereaktionen in Produkte umgewandelt werden können, die die Seitenkette der ursprünglichen Aminosäure enthalten. Wie aus dem Reaktionsschema zu ersehen ist, führt die Hydrolyse der 4-Alkyl- und 4-Acyl-Derivate zu  $\alpha$ -verzweigten  $\alpha$ -Aminosäuren (1) [2] bzw.  $\alpha$ -



Schema 1

Acylaminoketonen (4) (Dakin-West-Reaktion) [3]. Besonders wichtig ist die Möglichkeit, die latente Carbonylfunktionalität an C-4 auszunutzen, wodurch man zu Ketonen (2) [4], 1,4-Diketonen (5) [5] und verschiedenen  $\gamma$ -Oxoderivaten (3) [6] gelangt.

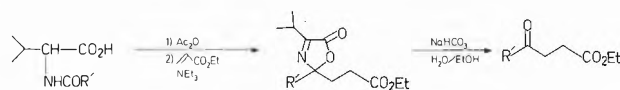
Die Kombination dieser Verfahren mit der Erlenmeyerschen Azlactonsynthese erlaubt die Darstellung hochsubstituierter Carbonylverbindungen [4, 5], z. B.:



Schema 2

Durch Cyclisierung von *N*-Acylaminosäure-allylestern mit  $\text{COCl}_2/\text{NEt}_3$  oder  $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$  entstehen Oxazolinone mit invertierten Allylresten in 4-Stellung, die nach Ringöffnung glatt zu den entsprechenden Ketonen oxidiert werden können [4].

Ein zweiter Reaktionstyp verläuft unter Addition des Elektrophils an C-2 des Oxazolinonringes, das bei der Ausbildung des Anions eine Umpolung erfährt. Dadurch wird der Acylrest der ursprünglichen *N*-Acylaminosäure mit dem Elektrophil verknüpft, was zur Synthese von  $\gamma$ -Ketonitrilen [7],  $\gamma$ -Ketosäureestern [7] und 1,4-Diketonen [6, 8] ausgenutzt werden kann. Die Aminosäure wird hierbei nicht in das Produkt eingebaut, sie dient vielmehr als Vehikel zur C—C-Verknüpfung und geht dabei in die  $\alpha$ -Ketosäure über.

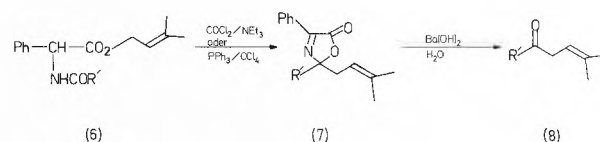


Schema 3

Diese Reaktionsfolge ermöglicht eine einfache Synthese von  $\delta$ -Acylaminolävulinsäure-Derivaten ausgehend von *N*-Acylglycylvalin und Acrylsäureestern [5].

Die Vehikelfunktion der Aminosäure wird auch bei der Dehydratisierung von *N*-Acyl-*C*-phenylglycin-dimethylallylestern (6) mit  $\text{COCl}_2/\text{NEt}_3$  oder  $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$  deutlich, bei der unter milden Bedingungen 2-substituierte 3-Oxazolinone (7) entstehen, die zu  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigten Ketonen (8) hydrolysiert werden können oder mit  $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$  die entsprechenden Alkohole ergeben [9].

Autoreferat



Schema 4

## Literatur

- 1 Neuere Zusammenfassungen: *W. Steglich*: Fortschr. Chem. Forsch. 12 (1969) 77; *R. Filler* und *Y. S. Rao*: Advan. Heterocycl. Chem. 21 (1977) 175.
- 2 *B. Kübel*, *P. Gruber*, *R. Hurnaus* und *W. Steglich*: Chem. Ber., im Druck.
- 3 *H. D. Dakin* und *R. West*: J. Biol. Chem. 78 (1928) 91, 745; verbesserte Durchführung mit DMAP: *W. Steglich* und *G. Höfle*: Angew. Chem. 81 (1969) 1001; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8 (1969) 981.
- 4 *R. Lohmar* und *W. Steglich*: Angew. Chem. 90 (1978) 493; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17 (1978) 450.
- 5 *G. Schulz* und *W. Steglich*: unveröffentlicht.
- 6 *W. Steglich* und *H. Wegmann*: unveröffentlicht.
- 7 *W. Steglich* und *P. Gruber*: Angew. Chem. 83 (1971) 727; Angew. Int. Ed. Engl. 10 (1971) 655.
- 8 *P. Gruber*: Dissertation TU München 1971; *S. Nimgirawath*, *E. Ritchie* und *W. C. Taylor*: Aust. J. Chem. 29 (1976) 339.
- 9 *N. Engel*, *B. Kübel* und *W. Steglich*: Angew. Chem. 89 (1977) 408; Angew. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 394.

# Praxis, Technik

## Giftgesetz und Kunststoffe

Die Arbeitsgemeinschaft der Schweizerischen Kunststoffindustrie (ASKI) hat in Zusammenarbeit mit der Giftsektion des Eidgenössischen Gesundheitsamtes die folgende Dokumentation zum schweizerischen Giftgesetz zusammengestellt. Während im ersten Teil allgemeine Fragen über die Handhabung und den Verkehr mit Giften

im Vordergrund stehen, befasst sich der zweite Teil mit den Auswirkungen des neuen Giftgesetzes auf die Kunststoff-Industrie. Die zusammengestellten Informationen werden für alle Chemiker, die mit den Auswirkungen des neuen Giftgesetzes konfrontiert werden, von besonderer Aktualität sein.

### I. Die gesetzlichen Bestimmungen über Gifte

#### Das schweizerische Giftgesetz



A. Bänninger \*  
Schweiz. Gesellschaft für  
Chemische Industrie,  
Zürich

Gesundheitsgefährdende Substanzen werden nicht nur im Sektor Kunststoffe gebraucht. Es ist ein weitverbreiteter Irrtum, dass nur eine relativ kleine Anzahl von Giften praktische Bedeutung habe, und dass Gifte eigentlich nur in der chemischen Grossindustrie verwendet würden. In Wirklichkeit existiert eine fast unüberblickbare Zahl von chemischen Substanzen, die als Gifte betrachtet werden müssen, die aber in der Industrie, im Gewerbe, in der Landwirtschaft und nicht zuletzt in jedem Haushalt jeden Tag gebraucht werden.

#### Zielsetzung

*Das Giftgesetz wurde geschaffen mit dem Ziel, die Herstellung, den Verkauf und die Verwendung dieser zahllosen, unentbehrlichen, aber mehr oder weniger gefährlichen Produkte so zu lenken und zu ordnen, dass Leben*

*und Gesundheit von Mensch und Tier nicht beeinträchtigt werden.*

Es steht fest und wird auch von den Behörden zugegeben, dass sich eine Reglementierung des Giftverkehrs nicht deshalb aufdrängte, weil sich in der Schweiz besonders zahlreiche oder schwerwiegende Unfälle mit Giften ereignet hätten. Andere Vergiftungsursachen, wie Rauchgase (Kohlenmonoxid), Überdosis von Medikamenten, Missbrauch von Alkohol und Tabak etc. waren und sind auch heute noch überwiegend. Wir müssen das Gesetz eher als vorbeugende Massnahme verstehen, wobei nicht zuletzt das immer weitere Kreise erfassende Umweltbewusstsein mit hinein spielte.

#### Verantwortung

Mit keinem Gesetz, und sei es auch noch so streng gefasst, wird es gelingen, vollkommene Sicherheit zu schaffen. Wir haben ein Strassenverkehrsgesetz, und dennoch ereignen sich jeden Tag schwerste Unfälle. SUVA und Arbeitsinspektorate bemühen sich seit Jahrzehnten in vorbildlicher Weise, Gebäude, Maschinen und Arbeitsplätze sicher zu gestalten. Sie haben auch mit ihren Massnahmen eine beträchtliche Senkung der Unfallziffer erreicht, aber durch Gedankenlosigkeit und Gleichgültigkeit kommen immer wieder Menschen bei der Arbeit zu Schaden. Genau so wird trotz dem Giftgesetz immer ein gewisses Risiko bestehen bleiben.

Das bedeutet, dass letzten Endes immer der Mensch die Verantwortung für seine Handlungsweise selber tragen muss. Es wäre sinnlos, die Chemie wegen ihrer Gefahren und wegen ihrer zugegebenermassen auch negativen Auswirkungen auf Natur und Leben zu ver-

\* A. Bänninger, Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie, Nordstr. 15, 8035 Zürich

dammen. An uns selbst liegt es, von ihren unentbehrlichen Erzeugnissen einen vernünftigen und sinnvollen Gebrauch zu machen. Wir müssen uns immer vor Augen halten, dass der Umgang mit chemischen Stoffen ein grosses Mass an Verantwortungsbewusstsein, an Umsicht und Vorsicht verlangt.

**Gesetz und Begriffe**

*Tabelle 1:* Bundesgesetz über den Verkehr mit Giften

umfassend 3 Teile, die alle am 1. April 1972 in Kraft getreten sind:

I	<i>Giftgesetz (GG)</i>	enthält die grundlegenden Artikel
II	<i>Vollziehungsverordnung (GV)</i>	regelt die Anwendung des GG in der Praxis
III	<i>Verordnung über verbotene giftige Stoffe (GVV)</i>	zählt jene Gifte auf, deren Verwendung seit 1. Oktober 1972 ganz oder teilweise untersagt ist

*Geltungsbereich*

Der betriebliche und der persönliche Geltungsbereich des GG und der Verordnungen sind *unbeschränkt*; sie umfassen *alle* Betriebe, Firmen, Lehranstalten und auch Einzelpersonen.

*Gift*

Der Begriff «Gift» wird in Art. 2 des GG wie folgt definiert:

*Tabelle 2:*

Als *Gifte* gelten unbelebte Stoffe und daraus hergestellte Erzeugnisse, die, vom Körper aufgenommen oder mit ihm in Berührung gebracht, schon in verhältnismässig geringen Mengen durch chemische oder chemisch-physikalische Wirkung das Leben oder die Gesundheit von Menschen und Tieren gefährden können und deren Handhabung daher besondere Vorsicht verlangt.

*Stoffe, Erzeugnisse*

Diese beiden in Tabelle 2 erwähnten Begriffe werden nachstehend in Tabelle 3 definiert, wobei auch die Bezeichnungen «Publikumsprodukte» und «gewerbliche Produkte» erklärt sind.

*Tabelle 3:*

<i>Stoffe</i>	oder Grundstoffe sind unveränderte Naturstoffe, chemisch einheitliche Stoffe, einfache technische Stoffgemische ohne bestimmte Verwendung, also für verschiedene Zwecke einsetzbar.
<i>Erzeugnisse</i>	sind veränderte Naturstoffe oder Stoffgemische für einen bestimmten Verwendungszweck.
<i>Publikumsprodukte</i>	sind Stoffe oder Erzeugnisse, die für den Allgemeingebrauch angepriesen oder abgegeben werden.
<i>Gewerbliche Produkte</i>	sind Stoffe oder Erzeugnisse, die nicht für den allgemeinen, sondern nur für gewerblichen oder industriellen Gebrauch angepriesen oder abgegeben werden.

*Klassierung der Gifte*

Auch der Laie weiss, dass es sehr gefährliche Gifte gibt, die schon in kleinen Mengen tödlich wirken können. Andererseits betrachtet er viele Produkte als wenig gefährlich oder überhaupt harmlos, was aber eben häufig nicht zutrifft.

Um diesen grossen Unterschieden Rechnung zu tragen, werden die Gifte in *5 Klassen* eingeteilt, wobei die Giftklasse 1 dem höchsten, die Giftklasse 5 dem niedrigsten Gefährlichkeitsgrad entspricht.

Das wichtigste Charakteristikum bei der Beurteilung der Gefährlichkeit (und damit für die Klassierung) eines Giftes ist der sog. DL<sub>50</sub>-Wert. Darunter versteht man die im Tierversuch (meist an Ratten) innerhalb von 24 Stunden verabreichte Dosis, die innert 5 Tagen bei der Hälfte der Tiere den Tod verursacht. Die Zahl wird in mg/kg Körpergewicht ausgedrückt. Massgebend ist die in Tabelle 4 aufgeführte Skala.

*Tabelle 4:*

DL <sub>50</sub> [mg/kg]	Giftklasse
≤ 5	1
5– 50	2
50– 500	3
500– 2000 (Erzeugnisse)	4
500– 5000 (Stoffe)	4
> 2000 (Erzeugnisse)	5
5000–15000 (Stoffe)	5

Erzeugnisse mit einer DL<sub>50</sub> von über 15000 mg/kg werden – unter bestimmten Vorbehalten – nicht klassiert. Stoffe mit einer DL<sub>50</sub> von über 5000 mg/kg werden nur dann in eine Giftklasse eingereiht, wenn eine Vergiftungsgefahr besteht. Bei Giften mit mehreren giftigen Stoffen wird die DL<sub>50</sub> aus den Werten der einzelnen Bestandteile und deren prozentualen Anteilen im Gemisch berechnet.

Die DL<sub>50</sub> ist wie gesagt das wichtigste, aber nicht das einzige Merkmal, das bei der Klassierung massgebend ist. Im weiteren werden die Wirkungen auf Haut, Schleimhäute, Atemwege usw., sowie eine mögliche chronische Schädigung berücksichtigt.

Innerhalb der Giftklasse 1 gibt es eine Kategorie von Giften, «deren Handhabung besondere Kenntnisse» verlangt, die sog. Klasse 1 super oder 1\*. Es sind dies Gifte, die z. B. bei Mensch oder Tier Krebs erzeugen können, die eine sehr hohe Inhalationstoxizität aufweisen oder die Erbanlagen schädigen können. Der Verkehr mit solchen Giften ist auf Betriebe beschränkt, die über entsprechend ausgebildete Fachleute verfügen. Am anderen Ende der Skala finden wir neben der Giftklasse 5 die Klasse 5 S. Sie bezeichnet Publikumsprodukte, die zur Abgabe durch Selbstbedienung zugelassen sind.

Nachstehend einige Beispiele:

*Tabelle 5:*

Giftklasse 1*:	Benzol
Giftklasse 1:	Cyankali, Arsenik, Flussäure
Giftklasse 2:	Salzsäure, Natronlauge, Bleiverbindungen
Giftklasse 3:	Salmiakgeist, Methylalkohol, Borax
Giftklasse 4:	Aceton, Reinbenzin, Terpentinöl
Giftklasse 5:	Alkohol, Reinpetrol, Soda
Giftklasse 5 S:	Insektenspray, Autopflegemittel, Fleckenentferner

### Giftliste

Wer mit Giften verkehrt, muss in jedem Fall wissen, in welche Giftklasse ein bestimmter Stoff oder ein Erzeugnis eingereiht ist. Das Eidg. Gesundheitsamt (EGA) hat eine Giftliste erstellt und publiziert. Sie umfasst 3 Teile:

Tabelle 6: Giftliste

Band 1:	Verzeichnis der Grundstoffe
Band 2:	Verzeichnis der Publikumsprodukte
Band 3:	Verzeichnis der gewerblichen Produkte

Da sozusagen jeden Tag neue Produkte auftauchen, ist diese Liste nie vollständig, sie muss laufend durch Nachträge ergänzt werden. Zum Teil erfolgen auf Grund neuer Erkenntnisse auch Umklassierungen (Verschärfungen oder Erleichterungen), die ebenfalls in den Nachträgen erscheinen.

Gifte, die ausschliesslich zu Forschungszwecken, als Ausgangsstoffe, Hilfsstoffe oder Zwischenprodukte für *chemische Produktionsprozesse* dienen, werden nicht in die Giftliste aufgenommen. Der Verkehr mit solchen Substanzen ist auf Betriebe mit ausgebildeten Fachleuten beschränkt.

In sehr vielen Fällen bestehen auch in Fachkreisen Zweifel darüber, ob ein bestimmtes Produkt überhaupt als giftig im Sinne des Gesetzes zu betrachten sei. Um solche Unsicherheiten nach Möglichkeit zu beseitigen, hat das EGA eine sog. *Negativliste* herausgegeben, d. h. ein Verzeichnis von Stoffen, die mit Sicherheit als ungiftig eingestuft werden können. Die Liste trägt den Titel «Grundstoffe, die nicht unter das Giftgesetz fallen».

### Anmeldung

*Stoffe und Erzeugnisse, die noch nicht in der Giftliste aufgeführt sind, müssen dem EGA angemeldet werden, bevor sie in den Verkehr gebracht werden dürfen.*

Grundstoffe werden meist von mehreren Herstellern geliefert. Ein- und derselbe Grundstoff kann, wie wir gesehen haben, für ganz verschiedene Zwecke eingesetzt werden. Das EGA hat daher eine sehr grosse Zahl von Stoffen selbst klassiert und in der Giftliste 1 zusammengestellt. Demnach sind nur solche Stoffe anzumelden (z. B. neu entwickelte chemische Verbindungen), die in der Liste 1 nicht figurieren.

Wird jedoch ein bereits in der Liste 1 aufgeführter Grundstoff nicht unter seiner chemischen Bezeichnung, sondern unter einem Phantasienamen verkauft, so ist er anzumelden.

Erzeugnisse (gewerbliche Produkte und Publikumsprodukte) werden für einen bestimmten Verwendungszweck hergestellt. Sie sind grundsätzlich immer anzumelden (Ausnahme: Giftgruppen).

Die Anmeldepflicht gilt nicht nur für die in der Schweiz hergestellten Stoffe und Erzeugnisse, sondern auch für alle importierten Produkte.

Die Anmeldung hat auf dem offiziellen Formular zu

erfolgen. Die Gifte sind in der Art und Verpackung, in der sie in den Verkehr gebracht werden sollen, zusammen mit Prospekten, Merkblättern usw. als Doppelmuster vorzulegen.

Weist die kleinste Originalpackung mehr als 2 kg oder 2 l Inhalt auf, sind nur die Etiketten, die Beschreibung der Verpackung und ein Muster von 200 g einzureichen. In jedem Fall sind möglichst vollständige chemische, physikalische und physiologische Daten über das Produkt anzuführen.

Der Anmelder muss in der Schweiz domiziliert sein.

### Verfügung

Die Aufnahme eines Produktes in die Giftliste wird dem Anmelder durch eine Verfügung mitgeteilt. Damit ist er berechtigt, das betr. Gift in den Verkehr zu bringen.

### Änderungen

Wird die Zusammensetzung eines in die Giftliste aufgenommenen Erzeugnisses geändert, so ist die Zustimmung des EGA einzuholen. Die Änderung kann u. U. zur Einreihung in eine andere Giftklasse führen. Ebenso sind Änderungen an der genehmigten Verpackung eines Produktes meldepflichtig.

### Giftgruppen

Gifte können nicht nur einzeln, sondern auch als sog. Giftgruppen in die Giftliste aufgenommen werden, allerdings nur, wenn es sich um gewerbliche Produkte handelt.

Es besteht die gesetzliche Möglichkeit, praktisch alle jene Gifte, die in einer bestimmten Branche, also in einem gut einzugrenzenden Anwendungsbereich gebraucht werden, in Gruppen zusammenzufassen.

Die zu einer Gruppe gehörenden Gifte werden in einem Sonderblatt zur Giftliste 3 mit allen Angaben über Zusammensetzung und Gehalt aufgezählt. Der Hersteller ist auf Grund dieser Daten in der Lage, ein bestimmtes Produkt selbst zu klassieren. Der Wegfall der Anmeldung bedeutet eine wesentliche Einsparung an Umtrieben, Zeit und Kosten. Dem EGA ist lediglich einmal jährlich zu Kontrollzwecken eine Liste der selbst eingestuften Erzeugnisse einzureichen.

Es bestehen bereits folgende Giftgruppen:

- Anstrichstoffe (Lack- und Farbenindustrie)
- Pigmente und Farbstoffe
- Produkte für die Galvanotechnik
- Produkte der Erdölbranche
- Produkte der Photo- und Repro-Technik
- Produkte der Kunststoffbranche (siehe Seite 407).

Weitere Gruppen wie Klebstoffe, Lösungsmittel, Detergentien usw. sind in Vorbereitung.

Mit der Gruppenbildung verbunden ist immer die sog. «vereinfachte Kennzeichnung» (siehe «Wie werden Gifte gekennzeichnet», Seite 402).

### Verbotene giftige Stoffe

Eine relativ kleine Anzahl von Giften könnten trotz Beachtung der vorgeschriebenen Schutzmassnahmen unter bestimmten ungünstigen Voraussetzungen gesundheitliche Schädigungen verursachen.

Das Gesetz ermächtigt die Behörden, in solchen Fällen ein teilweises oder vollständiges Verbot auszusprechen. Nachstehend einige Beispiele aus der «Verordnung über verbotene giftige Stoffe»:

Tabelle 7:

Arsen	} und deren Verbindungen	o-Trikresylphosphat
Blei		chlorierte Biphenyle
Quecksilber		p-Phenylendiamin
Thallium		Pikrinsäure
Benzol		Aldrin
Tetrachlorkohlenstoff		Dieldrin
Methylbromid		Hexachlorbenzol

Die in der Verordnung genannten Stoffe sind für bestimmte Verwendungsgebiete zum Teil beschränkt zugelassen, zum Teil aber vollständig verboten.

### Der Verkehr mit Giften

Wie schon der Titel des GG sagt, regelt es den *Verkehr* mit Giften. Dieser Ausdruck hat hier nicht die landläufige Bedeutung: die folgende Tabelle 8 zeigt, was alles unter diesen Begriff fällt.

Auf der linken Hälfte ist so ziemlich alles aufgezählt, was man mit Giften überhaupt tun kann.

Die rechte Hälfte führt jene Operation an, die ausdrücklich von der Unterstellung unter das GG befreit sind. Ferner sind bestimmte Substanzen und Produkte ebenfalls vom GG ausgenommen. In diesen Fällen gelten andere Gesetze und Vorschriften, die wir hier nicht zu besprechen haben.

Tabelle 8:

Dem Giftgesetz ist unterstellt der Verkehr mit Giften:	sind nicht unterstellt
- Herstellen	- Beförderung im Inland (Transport auf Strasse, mit Bahn oder Post)
- Einführen	- Durchfuhr (Transit)
- Aufbewahren (Lagern)	- Ausfuhr
- Abgeben (Verkaufen oder Schenken)	- Radioaktive Stoffe
- Beziehen (Kaufen oder Annahme als Geschenk)	- Heilmittel und pharmazeutische Hilfsstoffe, sofern nicht für technische Zwecke verwendet
- Verarbeiten	- Lebensmittel, Kosmetika, Gebrauchsgegenstände, sofern dem Lebensmittelgesetz unterstellt
- Verwenden	
- Anpreisen (Reklame)	
- Anbieten (Offerieren)	
- Beseitigen	

Neben den Verkehrsarten der Tabelle 8, die unter noch zu besprechenden Voraussetzungen erlaubt sind, gibt es eine Reihe von ausdrücklich verbotenen Verkehrsarten:

Tabelle 9:

Verboten ist die Abgabe (Verkauf, Schenken) von Giften:

- im Wanderhandel (Hausieren)
  - durch Automaten (Benzintanksäulen mit Münzautomaten, Schlüsseln usw. ausgenommen)
  - in offenen Verkaufsstellen wie freistehenden Kiosken, Marktständen, Ausstellungen usw. (Tankstellen gelten nicht als offene Verkaufsstellen)
  - durch Selbstbedienung (ausgenommen die in Giftklasse 5 S eingereichten Publikumsprodukte)
- ferner
- der Kleinverkauf giftiger Markenartikel in anderen als Originalpackungen
  - das Inverkehrbringen von Giften in Form von Spielzeugen, Scherzartikeln, Lebensmitteln etc.

### Schutzmassnahmen

Das Gesetz verlangt «zweckdienliche Vorkehren» beim Umgang mit Giften, um Leben und Gesundheit von Menschen und Tieren vor einer Gefährdung zu schützen.

#### Allgemeine Massnahmen

- Bei der Verwendung von Giften sind die auf Verpackungen und Behältern angegebenen Schutzmassnahmen zu befolgen.
- Im *Kleinverkauf* von Giften der Giftklasse 1-3 muss der Verkäufer den Empfänger auf die Gefährlichkeit des Giftes aufmerksam machen.
- Gifte der *Giftklasse 4* dürfen nur an urteilsfähige Personen abgegeben werden.
- Bei *Diebstahl, Verlust* oder *irrtümlicher Abgabe* von Giften ist sofort die Polizei und die kantonale Giftbehörde zu benachrichtigen.
- In Arbeitsräumen und in Lagerräumen müssen Hinweise über Massnahmen der *ersten Hilfe* angeschlagen werden, wobei auch Adresse und Telefonnummer des nächsten Arztes oder Spitals und des Toxizentrums (01 326666) anzugeben sind.
- Personen, die mit Giften umzugehen haben, müssen periodisch auf die Vorsichts- und Schutzmassnahmen aufmerksam gemacht werden.

Betriebe, die dem *Arbeitsgesetz* oder der obligatorischen *Unfallversicherung* (KUVG/SUVA) unterstellt sind, haben auch die einschlägigen Vorschriften dieser Gesetze zu beachten.

#### Kennzeichnung

Die klare und eindeutige Bezeichnung eines Giftes und die Warnung vor den möglichen Gefahren bilden eine wichtige Schutzmassnahme; sie wird ausführlich auf Seite 402 besprochen.

#### Verpackung

Die wichtigsten Grundsätze für eine sichere Verpackung sind:

- Das Material muss undurchlässig sein und darf vom Inhalt nicht angegriffen werden.
- Form und Gestaltung von Giftverpackungen müssen sich von solchen für Lebens-, Futter- oder Heilmitteln derart unterscheiden, dass Verwechslungen

praktisch ausgeschlossen sind.

- Behälter mit flüssigem Inhalt müssen einen verschraubbaren Verschluss aufweisen.

#### *Aufbewahrung (Lagerung)*

##### a) Lagerung zur eigenen Verwendung

- Die Gifte müssen in den Verpackungen und Behältern aufbewahrt werden, in denen sie bezogen wurden.
- Die Gifte sind gegen Verwechslung mit Lebens-, Futter- oder Heilmitteln zu sichern.
- Gifte der Giftklassen 1-3 dürfen Unbefugten nicht zugänglich sein.

##### b) Lagerung zur Abgabe (Verkauf)

- Gifte sind von anderen Waren, besonders von Lebens-, Futter- oder Heilmitteln streng getrennt zu lagern.
- Gifte der Giftklassen 1 und 2 sind in einem verschlossenen Raum oder Schrank mit der Aufschrift «GIFT» aufzubewahren.

#### **Werbung**

Auch für Produkte, die das Gesetz als giftig bezeichnet, muss – so paradox das erscheinen mag – Reklame gemacht werden, um sie an den Mann zu bringen. Das Giftgesetz enthält über die Werbung («Anpreisung») folgende Vorschriften:

- Das Anpreisen darf nicht zu Verharmlosung, Irrtum oder Täuschung über die Gefährlichkeit des Giftes Anlass geben.
- In den Werbetexten sind anzuführen:
  - die Giftklasse
  - bei Giften der Klassen 1-3 die Warnung «Giftiges Produkt» oder «Ätzendes Produkt», ferner «Unbedingt Vorsichtsmassnahmen beachten»
  - bei Giften der Klassen 4 und 5 «Warnung auf den Packungen beachten»

Diese Vorschriften gelten für mündliche oder schriftliche Werbung, also Verkaufsgespräche, Offerten, Inseerate, Prospekte, Plakate, Warenlisten und Kataloge, aber auch für die Radio-, Fernseh-, Film- und Lichtreklame sowie das Ausstellen in Schaufenstern.

Hier soll auch noch erwähnt werden, dass Muster, Originalpackungen oder Gutscheine zu Werbezwecken an private Haushaltungen nur abgegeben werden dürfen, wenn die betreffenden Produkte zur Selbstbedie-

nung zugelassen, also in die Giftklasse 5S eingereiht sind.

#### **Vollzug des GG**

Gesetze finden nicht immer das volle Verständnis der von ihnen betroffenen Personen und Firmen. Die Behörden sehen sich daher – nicht zuletzt im Interesse der Rechtsgleichheit – veranlasst, die Einhaltung der Vorschriften zu überwachen. Wie schon bisher z. B. für die Unfallverhütung und das Arbeitsgesetz, gilt dies ebenso für die Bestimmungen über den Giftverkehr.

Der *Vollzug* des GG ist den *Kantonen* übertragen. Diese bezeichnen die zuständigen Behörden und erlassen die nötigen organisatorischen Bestimmungen.

Die kantonalen Giftbehörden erteilen die Bewilligungen zum Verkehr mit Giften. Sie sind nicht nur berechtigt, sondern verpflichtet, die Einhaltung der gesetzlichen Vorschriften zu überwachen. Zu diesem Zweck können sie jederzeit Kontrollen vornehmen und Fabrikationsbetriebe, Gross- und Kleinhandelsfirmen, Lagerhäuser usw. inspizieren.

Das Eidg. Gesundheitsamt führt die Oberaufsicht, entscheidet bei Interpretationsdifferenzen und sorgt insbesondere für die Koordination unter den Kantonen.

#### **Strafbestimmungen**

Ein Gesetz wäre unvollständig, wenn es nicht auch mit Strafen gegen Widerspenstige drohen würde. Bei Zuwiderhandlungen, wie

- Inverkehrbringen von Giften ohne Anmeldung, obwohl sie in die Giftliste aufgenommen werden müssen
  - Verkehr mit Giften der GKl 1-4 ohne Bewilligung
  - Abgabe von Giften der Klassen 1 und 2 an Bezüger, welche keine entsprechende Bewilligung besitzen
  - Missachtung vorgeschriebener Schutzmassnahmen
- können je nach Schwere des Vergehens und je nach Motiv Bussen bis zu Fr. 20000.- oder Haftstrafen bis zu 6 Monaten Gefängnis verhängt werden.

Daneben können weitere Massnahmen, wie Beschlagnahmung von Giften oder Widerruf von Bewilligungen angeordnet werden.

Es dürfte sich also lohnen, wenn man sich über das GG orientiert und seine Bestimmungen einhält. Eine Missachtung der Vorschriften könnte für eine Firma schwere wirtschaftliche Folgen nach sich ziehen.

## Bewilligung zum Verkehr mit Giften



W. Fuhrer \*  
Giftsektion des Eidg.  
Gesundheitsamtes, Bern

Wer mit Giften verkehren will, hat – unter bestimmten Ausnahmen – ein Gesuch um Erteilung einer Bewilligung einzureichen. Dieser Grundsatz wird sowohl im Giftgesetz als auch in der Vollziehungsverordnung zum Giftgesetz ausdrücklich festgehalten.

Es werden im Giftgesetz zwei Arten von Giftverkehrsbewilligungen unterschieden:

a) die *allgemeine Bewilligung* zum Verkehr mit Giften, deren Inhaber nicht nur berechtigt ist, Gifte herzustellen, zu verwenden und zu verarbeiten, sondern auch, solche abzugeben,

\* W. Fuhrer, Eidg. Gesundheitsamt, Giftsektion, Bollwerk 27, CH-3001 Bern

b) die *Bezugsbewilligung*, deren Inhaber Gifte nur zur eigenen Verwendung und Verarbeitung, nicht aber zur Weitergabe beziehen darf.

### Wer braucht in der Kunststoffindustrie eine Giftverkehrsbewilligung?

Eine *allgemeine Bewilligung C*, die zum Verkehr mit den darin genannten Giften der Klassen 2–4 berechtigt und die für die Kunststoffindustrie in den meisten Fällen genügt, wird erteilt an Firmen und Betriebe, die die in der Bewilligung genannten Gifte herstellen, verarbeiten und damit Handel treiben. Dabei ist es unerheblich, ob es sich um grosse oder kleine Mengen von Giften handelt. Firmen und Betriebe, die Gifte der Klassen 2–4 abgeben, müssen im Besitze einer von den zuständigen kantonalen Behörden ausgestellten allgemeinen Bewilligung C zum Verkehr mit Giften sein. Es betrifft dies vor allem Handelsfirmen, Kunststoffhersteller und -verarbeiter, Kunststoffimporteure, Kabellektrofabrikanten, Bootbauer, Kunststoffbelagsfirmen, Sportplatzbelagsfirmen usw. Dabei ist zu beachten, dass Verarbeiter auch dann im Besitze einer allgemeinen Bewilligung C sein müssen, wenn sie ihren Kunden nur kleine Mengen von Giften zur Reparatur von Schäden abgeben.

Ein *Giftbuch*, das nur zum Bezug der darin genannten Gifte und zu deren eigenen Verwendung und Verarbeitung berechtigt, ist für Betriebe vorgesehen, die jährlich mehrmals Gifte der Klasse 2 beziehen und

Tabelle 1

Giftklasse	Notwendige Bewilligung für			Vermittlung für Rechnung Dritter
	Abgabe	Bezug Wiederverkauf oder Eigenverbrauch	Bezug nur zum Eigenverbrauch	
1*	A (B)	A (B)	GSch aus Gb B Einzel-GSch	ausgeschlossen
1	A B	A B	GSch aus Gb B Einzel-GSch	(D)
2	A B (C)	A B (C)	Gb A GSch aus Gb B Einzel-GSch	(D)
3	A B (C)	A B (C)	Empfangsbestätigung (Distanzverkehr Bestell- oder Lieferschein)	(D)
4	A B (C)	A B (C)	(Keine für Eigenverbrauch)	(D)
5	Keine Bewilligung erforderlich			
5 S	Keine Bewilligung erforderlich			

Gifte «für Forschungszwecke etc.» (nicht in Giftliste) dürfen ausschliesslich durch Inhaber einer allgemeinen Bewilligung A oder B abgegeben oder bezogen werden.

A, B, C, D = allgemeine Bewilligungen

( ) = nur jene Gifte zugelassen, die in der Bewilligung namentlich aufgeführt sind

GSch = Giftschein

Gb = Giftbuch

Kantone stellen alle Bewilligungen aus

Gemeinden können Einzel-GSch. für GK1 2 ausstellen

keine Gifte an Dritte weitergeben. Es betrifft dies vor allem Verarbeiter, die strikte auf eine Abgabe von Giften verzichten.

Firmen und Betriebe, die nur Gifte der Klassen 3–5 verarbeiten, benötigen keine allgemeine Bewilligung C, sie haben lediglich den Empfang von Giften der Klasse 3 zu bestätigen.

Wer Gifte der Klasse 2 nur vereinzelt und nur in kleinen Mengen zur eigenen Verwendung und Verarbeitung beziehen will, bedarf für deren Bezug nur eines Giftscheines, der von einer lokalen Behörde ausgestellt werden kann.

### Wer ist in der Kunststoffindustrie gehalten, einen Giftkurs zu besuchen und eine Prüfung abzulegen?

Die allgemeinen Bewilligungen werden auf Firmen und Betriebe ausgestellt, in denen Personen verantwortlich sind, die über die nötigen persönlichen und fachlichen Voraussetzungen für den Giftverkehr verfügen. Handelt es sich bei diesen Verantwortlichen um Hochschulabsolventen mit entsprechenden chemischen Kenntnissen, um Chemiker HTL oder um diplomierte Drogisten, wird die Bewilligung durch die zuständige kantonale Behörde ohne Auflage der Absolvierung eines Giftkurses und einer Giftprüfung erteilt.

## Wie werden Gifte gekennzeichnet?

Um auf die einem Gift innewohnenden Gefahren aufmerksam zu machen, verlangt das Giftgesetz besondere Etiketten, die sich von denen harmloser Produkte auffällig unterscheiden. Es gibt zwei verschiedene Arten der Kennzeichnung.

### 1. Volle Kennzeichnung

Je nach Giftklasse sind verschiedenfarbige Bänder vorgeschrieben, die immer im untersten Teil der Etikette

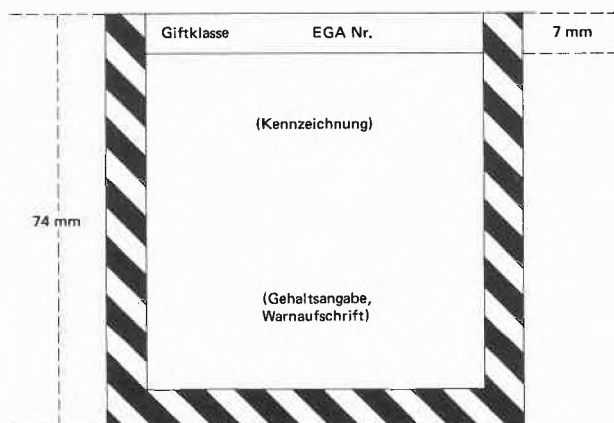


Abb. 1: Gifetiketette

Das Giftbuch für berufliche Hilfsstoffe wird nur Firmen und Betrieben ohne Kurs- und Prüfungsaufgabe erteilt, die über einen gelernten Kunststoff-Apparatebauer oder Plastikanten verfügen; handelt es sich bei den Verantwortlichen um gelernte Bodenleger oder Bootbauer, wird das Giftbuch ebenfalls ohne Kursaufgabe, aber nur für im Giftbuch einzeln eingetragene Gifte der Klasse 2 erteilt.

Daraus ergibt sich, dass die gesetzlich geforderten Kenntnisse über die Bestimmungen der Giftgesetzgebung, die Beschaffenheit der Gifte, der Vergiftungsmöglichkeiten und der zweckmässigen Schutzmassnahmen sowie der Massnahmen der Ersten Hilfe und der Unschädlichmachung in einem Giftkurs erworben und an einer Giftprüfung unter Beweis gestellt werden müssen, wenn in der allgemeinen Bewilligung oder im Giftbuch von der kantonalen Behörde eine entsprechende Kurs- und Prüfungsaufgabe eingetragen wurde. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, dass sich strafbar machen kann, wer als Geschäftsinhaber, Vorgesetzter oder Arbeiter die Anwendung und Vorschriften der Giftgesetzgebung unterlässt. Unkenntnis schützt nicht vor Strafe.

Die Giftkurse sollen nicht nur dazu dienen, den gesetzlichen Anforderungen zu entsprechen, sondern dazu, Verantwortliche auszubilden, damit Leben und Gesundheit besser geschützt werden können.

anzubringen sind und mindestens 15 mm breit sein müssen.

- Giftklassen 1 und 2: Schwarzes Band mit weisser Schrift, Totenkopfsymbol, Bezeichnung «GIFT»
- Giftklasse 3: Gelbes Band mit dunkler Schrift
- Giftklassen 4 und 5: Rotes Band mit dunkler Schrift

In den farbigen Bändern muss die chemische Bezeichnung des Giftes oder seine Zusammensetzung (Gehaltsangaben) aufgeführt werden. Die Giftklasse, die EGA-Nummer sowie die nötigen Warntaufschriften haben ebenfalls im Band zu figurieren. Ausserhalb des farbigen Bandes sind auf der Etikette der Handelsname des Produktes sowie die Verkäuferfirma anzugeben.

### 2. Vereinfachte Kennzeichnung

Beim Umgang mit gewerblichen und industriellen Giften darf man von den damit betrauten Personen die nötigen fachlichen Kenntnisse und das Wissen um die bestehenden Gefahren voraussetzen. Das Giftgesetz räumt daher die Möglichkeit ein, dass von der Kennzeichnung durch farbige Bänder für bestimmte Fach-

gebiete abgesehen werden kann, wenn ein anderes, ebenso auffälliges Kennzeichnungssystem gewählt wird. Die vereinfachte Giftetikette zeigt ein Viereck im Ausmass von mindestens  $74 \times 74$  mm mit schwarz schraffiertem Rand (siehe Abb. 1). Im oberen Teil des weissen Feldes erscheinen folgende Symbole:

Giftklassen 1 und 2: Totenkopfsymbol mit einer Fläche von mindestens  $2 \text{ cm}^2$

Giftklasse 3: Andreaskreuz in gelber Farbe  
Giftklassen 4 und 5: Roter Punkt

Auf der Verpackung muss neben dieser Warnetikette eine weitere gewöhnliche Etikette mit der Produktbezeichnung und dem Namen der Verkäuferfirma angebracht werden.

Die vereinfachte Kennzeichnung ist für Produkte, welche in den allgemeinen Publikumsverkehr gelangen, nicht zulässig. *ac*

## Giftgesetze im Ausland\*

Stand: November 1977



R. Leimgruber\*\*  
Ciba-Geigy AG, Basel

### Einleitung

Wenn wir im folgenden die Giftgesetzgebung ausserhalb der Schweiz betrachten, so verstehen wir die Giftgesetze im engeren Sinne, d. h. die Vorschriften, welche den eigentlichen Umgang des Menschen mit Chemikalien regelt. Davon strikte ausgenommen sind die Lebensmittelgesetzgebung, die Vorschriften für Bedarfsgegenstände und Genussmittel, die Regulierung von Arzneimitteln und teilweise auch die «Umweltgesetze». Letztere sind in einzelnen Ländern vollständig von der Giftgesetzgebung getrennt (wie z. B. in der Schweiz), während sie in anderen Ländern teilweise oder ganz darin integriert sind. Auch ist der Sachbezug, d. h. der Geltungsbereich, der einzelnen Gesetze ausserordentlich unterschiedlich: Während beispielsweise in der Schweiz Publikumsprodukte miteinbezogen sind, werden diese in anderen Ländern weggelassen. Teilweise werden auch der Transport und Verkehr mitberücksichtigt, während wiederum anderswo nur die Abgabe und der Vertrieb geregelt sind. In Europa sind Harmonisierungsbestrebungen im Gange, die sich im Moment aber allenfalls auf die Einstufung und Etikettierung der einzelnen Substanzen beschränken dürften.

### Vorschriften in verschiedenen Ländern

Historisch gesehen hat sich ursprünglich die Regulierung von Giften ausschliesslich auf Medikamente beschränkt. Etwas später kamen dann Lebensmittel und Bedarfsgegenstände dazu, während das, was wir heute im weitesten Sinne unter den Giftgesetzen verstehen, nämlich die Hygiene- und Sicherheitsvorschriften beim Umgang mit Chemikalien am Arbeitsplatz, beim Hobby, im Haushalt, bei der Beseitigung usw., erst in der Nachkriegszeit voll ins Bewusstsein trat. Die Entwicklung und Erstellung solcher Giftgesetze ist deshalb in den einzelnen Ländern ganz unterschiedlich vorangeschritten; dies reicht von praktisch keinen bis zu sehr detaillierten Vorschriften. Es bleibt uns für unsere Betrachtung aus diesem Grunde nichts anderes übrig, als die wichtigsten Länder ganz kurz einzeln zu streifen.

In Europa sind dies die Europäische Gemeinschaft (EG) und innerhalb der EG die Bundesrepublik Deutschland (BRD), Frankreich, Belgien, UK (England), ferner die DDR und Schweden. Ausserhalb Europa sind die USA und Japan zu erwähnen. Diese Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, aber es sind dies vielleicht innerhalb der Industrienationen jene Länder, in denen die Giftgesetze bis heute die konkretesten Formen angenommen haben. In vielen anderen Ländern liegen Entwürfe vor. Noch zusätzlich erschwert wird die Situation, wenn man bedenkt, dass in einzelnen Staaten die Giftgesetzgebung zum Teil noch von Land zu Land unterschiedlich ist z. B. in der BRD: Nordrhein-Westfalen, Baden-Württemberg usw.; in der CSSR: Tschechien, Slowenien).

### Europäische Gemeinschaft

Bereits im Juni 1967 hat der Rat der EG den Entschluss gefasst, in bezug auf die Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe unter den Mitgliedern eine Angleichung herbeizuführen. Im Mai 1973 erschien dann eine erste Liste von einigen Hundert Substanzen, welche entsprechend ihrer Giftigkeit und Gesundheitsschädlichkeit eingestuft waren. Dabei han-

\* Stand: November 1977

\*\* Dr. R. Leimgruber, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

delt es sich um eigentliche Grundchemikalien. Wesentlich ist, dass in dieser Vorschrift nicht nur die Giftigkeit, sondern auch die Sicherheit mitberücksichtigt wird (so z. B. Explosionsfähigkeit, Feuergefährlichkeit usw.). Wie bereits vorangehend erwähnt, soll durch diese Vorschrift die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung vereinheitlicht werden. Nicht betroffen werden dadurch aber z. B. das Bewilligungswesen, an wen solche Gifte abgegeben werden können usw.

In der Zwischenzeit sind weitere Vorschläge des Rates betreffend Lösungsmittel, Farben, Anstrichstoffe, Klebstoffe usw. veröffentlicht worden. Obwohl die einzelnen Mitgliedstaaten verpflichtet waren, binnen einer gewissen Frist diese Richtlinien in Kraft zu setzen, scheint diesen bis jetzt erst die BRD nachgekommen zu sein. In anderen Mitgliedländern werden diese überhaupt noch nicht befolgt, oder deren Einführung geht zum Teil nur zögernd voran.

#### *Bundesrepublik Deutschland*

Wie bereits erwähnt, hat die BRD bis jetzt die Richtlinien der EG als einziger Staat konsequent übernommen und in Kraft gesetzt. Für gewisse Kompetenzgebiete gelten aber in der BRD in einzelnen Ländern noch zusätzliche ältere Vorschriften. Wie aus dem Bundesgesundheitsministerium zu erfahren ist, klärt man im Moment ab, ob nicht parallel zu den EG-Vorschriften beim Umgang mit Chemikalien weiterreichende Richtlinien erlassen werden können, welche mindestens soweit wie das schweizerische Giftgesetz gehen sollen. So wurden auf Teilgebieten auch schon neue Regelungen getroffen. Im August 1975 wurde das Gesetz über die Förderung gefährlicher Güter erlassen, im Mai 1976 trat eine erweiterte Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe in Kraft usw.

#### *Frankreich*

In Frankreich hat man am 14. August 1972 in einem «Arrêt concernant les conditions d'étiquetage et d'emballage des substances et préparations dangereuses» die EG-Richtlinien im grossen und ganzen ebenfalls übernommen. Nebenher existiert aber eine Unzahl jüngerer und älterer Bestimmungen, welche sich mit der Handhabung von Giften befassen. Soweit sich dies aber in der Praxis überblicken lässt, konnten diese Vorschriften bis jetzt nur teilweise durchgesetzt werden.

#### *Belgien*

Am 23. November 1973 wurden in Belgien die erwähnten EG-Richtlinien ebenfalls in Kraft gesetzt. Ein eigentliches Giftgesetz für das ganze Land gab es vorher nicht. Zusätzlich sind im April 1974 neue Vorschriften betreffend die Hygiene und Sicherheit am Arbeitsplatz erlassen worden. Belgien ist erst in neuester Zeit auf diesem Gebiet aktiv geworden.

#### *UK (England)*

Als wichtigster Erlass im Bereich der Giftgesetzgebung in UK ist der «Health and Safety at Work Act» zu be-

trachten, der am 1. April 1975 in Kraft trat. Dieses Gesetz wurde in der Absicht geschaffen, die Gesundheit, die Sicherheit und das Wohlbefinden sowohl von Arbeitnehmern als auch von Unbeteiligten so weit als möglich zu schützen. Es regelt vor allem die weitgehende Informationspflicht über die Giftigkeit und Gefährlichkeit desjenigen, der etwas abgibt, gegenüber dem Empfänger. Das Gesetz ist sehr allgemein gehalten und lässt viel freien Raum für die Interpretation. Die Informationspflicht besteht nicht so sehr beim Etikettieren als vielmehr durch einmalige Abgabe von Sicherheitsdatenblättern und -empfehlungen. Die Einführung des Gesetzes betreffend die Etikettierung und Verpackung von Giften ist in UK erst im Anfangsstadium.

#### *Schweden*

Im Jahr 1973 wurde ein Gesetz betreffend die Etikettierung von Chemikalien vorgeschlagen: The Act on Products Hazardous to Health and to the Environment. Dadurch ist man verpflichtet, alle Chemikalien, welche in Schweden auf dem Markt sind, entsprechend zu etikettieren. Es gibt grundsätzlich drei Klassen:

- ungefährliche Produkte, welche nicht bezeichnet werden müssen
- gefährliche Produkte
- giftige Produkte

Für die Einstufung gibt es noch keine festen Kriterien, sondern ist zum Teil in Absprache mit den Behörden dem Verkäufer überlassen.

#### *Japan*

In Japan wurde bis vor einigen Jahren in Richtung Giftgesetzgebung recht wenig unternommen. Erst als verschiedentlich Unfälle und Vergiftungen sowohl von Arbeitern als auch von breiteren Bevölkerungsschichten auftraten, hat man zum Teil übersensibilisiert versucht, den Problemen zu Leibe zu rücken. Dabei wird im Moment noch viel mehr Wert auf die Umweltprobleme gelegt als auf die Bereiche, welche bei uns durch das Giftgesetz geregelt werden. Bekannt ist der Erlass vom MITI (Ministry of International Trade and Industry), wodurch über die mögliche Gefährlichkeit von allen Chemikalien, die neu auf den Markt gebracht werden, Auskunft verlangt wird. Die Information betrifft aber hauptsächlich die Umwelt und nicht die Hygiene am Arbeitsplatz.

#### *USA*

In den USA ist die Situation zur Zeit vielleicht am verwirrendsten. Während sich die Environmental Protection Agency (EPA) mit dem neuesten Gesetz, dem «Toxic Substances Control Act (TSCA)», nicht nur um Probleme kümmert, welche die Umwelt im engeren Sinne betreffen, sondern auch beispielsweise die Giftigkeit von Stoffen am Arbeitsplatz oder im täglichen Leben, befasst sich die «Occupational Safety and Health Agency (OSHA)» mit den direkten Problemen

in der Industrie (reine Gewerbehygiene). Daneben widmet sich die «Food and Drug Administration (FDA)», zum Teil auch abweichend von «Drugs and Food», der Giftigkeit reiner Bedarfsgegenstände. Eine eigentliche Etikettierungsvorschrift existiert – ausser für einige wenige hochtoxische Produkte – noch nicht und wird von der Industrie meistens auf rein freiwilliger Basis vorgenommen.

#### Schlussbemerkung

Die von uns hier angeführten Beispiele sind eine willkürliche Wahl aus verschiedenen Industrienationen. Sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit sowie es auch unmöglich ist, auf die Eigenheiten in den einzelnen Ländern einzugehen. Es sei hier lediglich der

Versuch gemacht zu zeigen, wie unterschiedlich die verschiedenen Vorschriften sind. Obwohl Ansätze vorhanden sind (vor allem bei der Einstufung und Etikettierung) sind wir noch weit entfernt von einer Harmonisierung. Kaum anderswo als auf dem Gebiet des Gesundheitswesens gehen die Meinungen und Ansichten so weit auseinander und wird der föderalistische Gedanke und die Eigenständigkeit so stark gepflegt, obwohl man meinen müsste, dass der Gesundheitsschutz keine Frage der geographischen Länge und Breite ist. Will man in einem Land als Industrie Chemikalien auf den Markt bringen, so bleibt einem zur Zeit nichts anderes übrig, als sich von Fall zu Fall an Ort und Stelle über die lokalen Vorschriften in Kenntnis zu setzen.

#### *Wer braucht eine Bewilligung zum Verkehr mit Giften?*

1. Jeder Betrieb, der als *Gifte* klassierte Produkte bezieht und diese *selber verarbeitet*, benötigt eine der folgenden Bewilligungen:

- a) für Gifte der Klasse 2
  - eine allgemeine Bewilligung C
  - oder
  - ein Giftbuch A
  - oder
  - einen Einzelgiftschein (für nur vereinzelte Bezüge)
- b) für Gifte der Klassen 3, 4 und 5 ist keine besondere Bewilligung erforderlich, sofern das Gift im eigenen Betrieb verwendet wird.

2. Jeder Betrieb, der als *Gifte* klassierte Produkte herstellt, verkauft bzw. bezieht und weiterverkauft, benötigt eine der folgenden Bewilligungen:

- a) für Gifte der Klassen 1–4
    - eine allgemeine Bewilligung A oder B
    - für nur ausnahmsweise Verwendung von Giften der Klasse 1 kann ein Einzelgiftschein bezogen werden.
  - b) für Gifte der Klassen 2–4
    - eine allgemeine Bewilligung C
- Verkauf und Bezug von Giften der Klasse 5 sind frei.

Die Erteilung einer allgemeinen Bewilligung ist an folgende Voraussetzungen geknüpft:

- Bewilligung A: Hochschulchemiker als Giftverantwortlicher
- Bewilligung B: Hochschulchemiker oder HTL-Chemiker oder eidg. dipl. Drogist als Giftverantwortlicher
- Bewilligung C: Neben den unter B genannten Fachleuten kann die Bewilligung C auch an Personen erteilt werden, die einen Kurs der entsprechenden Fachrichtung besucht und die anschliessende Prüfung bestanden haben\*.

Die allgemeinen Bewilligungen sowie das Giftbuch A und Einzelgiftscheine für die Klasse 1 werden durch die kantonalen Giftbehörden ausgestellt. Einzelgiftscheine für Gifte der Klasse 2 können auch bei den Gemeindekanzleien bezogen werden.

\* Reglement über Kurse und Prüfungen zum Erwerb einer allgemeinen Bewilligung C für den Verkehr mit Stoffen und Erzeugnissen der Klassen 2–4 für Betriebe der Kunststoffindustrie. Bern, 12. Juli 1974. Erhältlich bei der Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, CH-3000 Bern.

## II. Kunststoffe und Giftgesetz

### Gruppenanmeldung von Produkten der Kunststoffbranche



J.-B. Ramelet \*  
Giftsektion des Eidg.  
Gesundheitsamtes, Bern

Endlich ist es soweit, die gewerblichen Produkte der Kunststoffbranche sind in die Giftliste aufgenommen. Das Sonderblatt Nr. 5 zur Giftliste 3 [1] liegt gedruckt vor und ist am 1. November 1977 in Kraft getreten. Die Vorarbeiten dauerten mehr als 3 Jahre und bedingten eine intensive Zusammenarbeit zwischen den betroffenen Firmen, den Verbänden und den Behörden, galt es doch, dem Hersteller von Kunststoffen und deren Vorprodukten eine möglichst einfache Anleitung zu kreieren, die ihm erlaubt, seine Erzeugnisse selbst in eine Giftklasse einzustufen. Gleichzeitig mussten sämtlichen Erfordernissen des Giftgesetzes (GG) und der Vollziehungsverordnung zum Giftgesetz (GV) Rechnung getragen werden. Ein weiteres Problem ergab sich daraus, dass nicht sämtliche Grundstoffe, die zur Herstellung von Kunststoffen verwendet werden, in der Giftliste 1 figurieren.

Mitte 1975 wurde das Konzept der Sonderblätter überprüft und beschlossen, dass für das ganze Sortiment der gewerblichen Produkte Sonderblätter geschaffen werden sollen. Demnach müssen neue Sonderblätter sowohl den individuellen Bedürfnissen der Branche Rechnung tragen als auch in den übergeordneten Rahmen des Gesamtkonzepts hineinpassen. Nachfolgend ist das heutige Gesamtkonzept tabellarisch zusammengefasst (Stand 1. 12. 77):

Tabelle 1

Sonderblatt Nr.	Name	in Kraft seit	Bemerkung
1	Kennzeichnung gewerblicher Anstrichstoffe, Druckfarben und dazugehöriger Hilfsmittel	1. 12. 73	-
2	Pigmente und Farbstoffe des gewerblich-industriellen Fachhandels	15. 5. 77	-

\* Dr. J.-B. Ramelet, Eidg. Gesundheitsamt, Giftsektion, Bollwerk 27, CH-3001 Bern

Fortsetzung Tabelle 1

Sonderblatt Nr.	Name	in Kraft seit	Bemerkung
3	Gewerbliche Produkte für die galvanische und chemische Oberflächenbehandlung	1974	-
4	Gewerbliche Produkte der Erdölbranche	1974	-
5	Gewerbliche Produkte der Kunststoffbranche	1. 11. 77	-
6	Gewerbliche Produkte der Photo-, Repro- und Druckereibranche	1. 1. 76	-
7	Reagentien und Diagnostika	-	Vernehmlassung Ende 1977 abgeschlossen
8	Landwirtschaftliche Düngemittel	-	Vernehmlassung Ende 1977 abgeschlossen
9	Hilfsstoffe	-	in Vorbereitung

Das vorliegende Ergebnis ist sicher ein Kompromiss zwischen den verschiedenen diskutierten Entwürfen, die je nachdem rein chemisch oder rein anwendungsgebietweise geordnet waren.

Im grossen und ganzen unterscheidet sich das neue Sonderblatt nicht wesentlich von den zwei zuletzt erschienenen (Nr. 6 Photo und Nr. 2 Pigmente). Dennoch verdienen einige Details besonders hervorgehoben zu werden:

Zum ersten Mal wird einer der im vergangenen Sommer zur Diskussion gestellten *neuen Raster* verwendet. Die Vernehmlassung zeigte deutlich, dass die grosse Mehrheit den Raster mit nur 4 Giftklassen bevorzugt, obwohl damit einige Erzeugnisse, die eigentlich in die Giftklasse 5 eingereiht werden sollten, unter die Bestimmungen für die Giftklasse 4 fallen. Die neue prozentuale Rasterung führt aber im allgemeinen zu einer besseren Übereinstimmung zwischen den Giftklassen von gruppenweise und einzeln in die Giftliste aufgenommenen Produkten.

Zum ersten Mal sind auch denjenigen Untergruppen, welche nicht der GG unterstehen, eine EGA-Nummer zugeordnet, was bei Rückfragen oder allenfalls sogar auf der Packung angebracht erleichtert festzustellen, ob das Produkt frei oder noch nicht klassiert ist.

Bei der Einstufung von Isocyanaten wurde erstmals in einem Sonderblatt der Dampfdruck als eines der Haupteinteilungskriterien formuliert, was erlaubt, auch neue, noch nicht in die Giftliste 1 aufgenommene Isocyanate und isocyanathaltige Polymere selbst korrekt einzustufen und zu kennzeichnen. Aus gleichen Überlegungen wurde auch die Untergruppe 6, Einteilung nach experimentellen Toxizitätsdaten, geschaffen, da

es dem EGA kaum möglich sein wird, alle für die Kunststoffbranche wesentlichen Zwischenprodukte in die Giftliste I aufzunehmen.

Wir sind uns bewusst, dass mit dem praktischen Einsatz gewisse Lücken aufgedeckt und Verbesserungsvorschläge gemacht werden und sind deshalb gerne bereit, die vorliegenden Sonderblätter zu ergänzen oder in sinnvollen Intervallen zu revidieren.

Es sei noch daran erinnert, dass 1 Jahr nach dem In-

krafttreten, d. h. ab 1.11.78, kein Produkt der Kunststoffbranche, welches nach diesem Sonderblatt klassiert werden kann, mehr ungekennzeichnet im Verkehr sein darf. Sollten sich bei der Einreihung Schwierigkeiten ergeben, so ist die Giftsektion des EGA gerne bereit, behilflich zu sein.

#### Literatur

1 Sonderblatt Nr. 5 zur Giftliste 3, Ausgabe vom August 1977.

## Klassierung einiger Stoffe, die in der Kunststoffindustrie Verwendung finden

Die Klassierung der Grundstoffe, die in der Kunststoffindustrie Verwendung finden, ist alphabetisch in der Giftliste I (mit Nachtragsblättern) sowie in der Liste der Grundstoffe, die nicht unter das Giftgesetz fallen, aufgeführt. Beide Listen können bei der Eidg.

Drucksachen- und Materialzentrale, 3000 Bern, bezogen werden.

Die folgende Tabelle 1 enthält einige dieser Grundstoffe, wobei zu bemerken ist, dass Umstufungen möglich sind und laufend vorgenommen werden. ac

Tabelle 1 IT = hohe Inhalationstoxizität, k = kanzerogen, t = teratogen

Grundstoffe	Klassierung	Grundstoffe	Klassierung	Grundstoffe	Klassierung
<b>1. Monomere</b>					
Acrylnitril	1 IT	Bleimolybdat (auch Molybdatorange genannt)	3	Basisches Bleicarbonat (Bleiweiss)	2
Äthylenglykol	4	Cadmumpigmente	4	Bleiphosphit	2
$\epsilon$ -Aminocapronsäure	1 t	Ceresinrot	4	Bleistearat	2
Biphenol	4	Chromoxid grün	frei	Bleisulfat	2
Epichlorhydrin	3	Kobaltblau	4	Calciumstearat	frei
Formaldehyd	3	Magnesiumhydroxid	4	Hydrochinon	3
Harnstoff	4	Methylenblau	4	Magnesiumoxid	4
Hexamethylen-diamin	2	Nigrosin	3		
Isophthalsäure	4	Oxidrot	frei		
o-, m-, p-Kresol	3	Phthalocyanine	4	<b>7. Lösungsmittel</b>	
Maleinsäure	3	Ultramarinblau	frei	Aceton	4
Methylmethacrylat	4	Titandioxid	frei	Äthanol	5
$\alpha$ -Methylstyrol	3			Äthylacetat	4
Phenol	2	<b>4. Beschleuniger und Katalysatoren</b>			
o-Phthalsäure	4	Azodiisobutyronitril	1	Äthylenglykol	4
Styrol	3	Dibenzoylperoxid (Pulver)	4	Benzin rein	4
2,4-Toluendiisocyanat	2	Dicumylperoxid	2	Benzylalkohol	4
2,6-Toluendiisocyanat	2	Di-tertiär-Butylperoxid	4	Butanol-2	4
Vinylacetat	4	Kobaltnaphthenat	4	Butylacetat n-, iso-	4
Vinylchlorid	1 k	Kobaltoktoat	3	n-Butylalkohol	4
Vinylidenfluorid	frei	Methyläthylketonperoxid	2	Cyclohexanon	4
				Dichlormethan	4
<b>2. Füllmittel</b>					
Aluminiumgranulat	frei	<b>5. Weichmacher</b>			
Aluminiumhydroxid	5	Butylbenzylphthalat	4	Furfurylalkohol	3
Aluminiumoxid	frei	Chlorparaffine	5	Hexylenglykol	4
Aluminiumsilikate	frei	Diallylphthalat	4	Isopropylalkohol	5
Antimontrioxid	4	Di-2-äthylhexylphthalat	4	Methanol	3
Asbest	frei	Dibutylphthalat	5	Methyläthylketon	4
Bariumsulfat	frei	Didecylphthalat		Methylenchlorid	4
Calciumsilikat	frei	Diisodecylphthalat		Methylisobutylketon	4
Dolomit	frei	Diocylazetat		Nitropropan 1-, 2-	3
Graphit	frei	Diocyladipat	5	n-Pentan	4
Kaolin	frei	Diocylphthalat	4	Perchloräthylen	5
Kreide	frei	Diocylsebacat	5	Propanol	4
Marmorpulver	frei	o-Trikresylphosphat	1	Styrol	3
Talk	frei	p-Trikresylphosphat	4	Tetrachlorkohlenstoff	1
		Triphenylphosphat	4	Tetrahydrofuran	3
<b>3. Pigmente</b>					
Bleichromat (auch Chromgelb genannt)	3	<b>6. Stabilisatoren</b> (siehe auch Gruppenanmeldungsliste)			
				Toluol	4
				Trichloräthylen	4
				Xylol (Isomergemisch)	4
				o-Xylol	4

## Fortsetzung Tabelle 1

Grundstoffe	Klassierung	Grundstoffe	Klassierung	Grundstoffe	Klassierung
<i>8. Weitere Stoffe</i>		Molybdänsulfid	frei	Salpetersäure unter und bis 1%	5
Ammoniak	2	Monoäthanolamin	4	Salpetersäure über 1% bis 3%	4
Ammoniumbromid	3	Natriumbisulfid	3	Salpetersäure über 3% bis 10%	3
Ammoniumchlorid	4	Natriumfluorid	3	Salpetersäure über 10%	2
Ammoniumhydroxid (über 25%)	2	Natronlauge unter 1%	4	Salzsäure unter und bis 1%	5
Anthrachinon	4	Natronlauge 1-5%	3	Salzsäure über 1% bis 3%	4
Bariumhydroxid	2	Natronlauge über 5%	2	Salzsäure über 3% bis 10%	3
Benzoylchlorid	2	Oleinsäure	frei	Salzsäure über 10%	2
Bleiacetat	2	Oxalsäure	2	Schwefelsäure unter und bis 1%	5
Borax	3	Paraformaldehyd	4	Schwefelsäure über 1% bis 3%	4
Borsäure	3	Paratoluolsulfosäure	3	Schwefelsäure über 3% bis 10%	3
Butylhydroxyperoxid (BHT)	2	Phosphorsäure unter und bis 5%	5	Schwefelsäure über 10%	2
Calciumchlorid	5	Phosphorsäure über 5% bis 10%	4	Stärken	frei
Chromnitrat	4	Phosphorsäure über 10% bis 20%	3	Stearin	frei
Diäthylentriamin	4	Phosphorsäure über 20%	2	Stearinsäure	frei
Fluortrichlormethan	5	Polyvinylalkohol	frei	Tetraäthylenpentamin	4
Hexamethylentetramin	5	n-Propan	frei	Triäthanolamin	5
Kalilauge unter 1%	4	Resorcin	3	Triäthylamin	3
Kalilauge 1-5%	3			Triäthylentetramin	4
Kalilauge über 5%	2			Trimethylphosphat	4
Kaliumacetat	4			Wasserstoffperoxid	2-5
				Zinkacetat	3
				Zinkoxid	4

## Beseitigung giftiger Abfallstoffe



A. Camani\*  
Arbeitsgemeinschaft der  
Schweiz. Kunststoff-Industrie

Kunststoffabfälle gehören in der Regel nicht zu den giftigen Abfällen, da sowohl verarbeitungsfertige Thermoplaste als auch ausgehärtete Duroplaste fast ausnahmslos nicht giftig sind.

In der Kunststoffindustrie (Erzeugung und Verarbeitung) werden jedoch viele giftige Stoffe verwendet, sei es als Monomer (Vinylchlorid, Acrylnitril, Styrol, Diisocyanate usw.), sei es als Additiv (Bleistabilisatoren, Chrompigmente), als Katalysator, als Lösungsmittel oder als Hilfsmittel (Säuren, Basen usw.). Die Beseitigung der Abfälle und Resten dieser Stoffe fällt unter die Bestimmungen des Giftgesetzes.

\* Dr. Ing. A. Camani, Arbeitsgemeinschaft der Schweiz. Kunststoff-Industrie (ASKI), Nordstrasse 15, CH-8006 Zürich

Unter dem Begriff «Beseitigung oder Unschädlichmachung» eines giftigen Abfalles versteht man

A) die Umwandlung in einen Zustand, in dem der Abfall nicht mehr giftig ist, d.h. keine schädigende Wirkung mehr für die Gesundheit des Menschen, der Tiere und der Pflanzen besitzt (z. B. chemische Umwandlung, Verbrennung)

B) die Deponierung an einen Ort, an dem er keinen Schaden an der Umwelt (Boden, Wasser, Luft) anrichten kann (z. B. in einer speziellen Deponie) und im weitesten Sinne

C) die eventuelle Regeneration des Abfallproduktes, so dass es wieder verwendet werden kann.

Der Grundsatz der Unschädlichmachung von Giften ist in Art. 16 des Giftgesetzes folgendermassen festgelegt:

<sup>1</sup> Gifte, die der Besitzer nicht mehr aufbewahren will oder die er nicht mehr vorschriftsgemäss aufbewahren kann, sind unschädlich zu machen. Dabei sind alle Massnahmen zu treffen, die geeignet sind, eine Verunreinigung von Wasser, Luft und Boden auszuschliessen.

<sup>2</sup> Die Unschädlichmachung obliegt dem Besitzer der Gifte.

<sup>3</sup> Der Besitzer von im Kleinverkauf bezogenen Giften hat diese dem Abgeber zurückzugeben.

<sup>4</sup> Soweit der Besitzer selbst die Gifte nicht unschädlich machen kann, sorgen dafür die Kantone, nötigenfalls unter Mitwirkung des Bundes und in Zusammenarbeit mit den Fachverbänden.

Bei der Beseitigung von giftigen Abfällen sind deshalb folgende *wichtigste Vorschriften* zu beachten:

1. Es ist grundsätzlich verboten, Gifte auf Abfallplätzen, in Kehrichtdeponien, auf öffentlich zugänglichen Plätzen zu deponieren oder in fließende oder stehende Gewässer zu schütten oder sie derart in den Boden zu bringen, dass eine Gefährdung der Umwelt entsteht.

2. Der Kleinbezügler (Haushalt, Gewerbe) kann Giftabfälle, die er selbst nicht unschädlich machen kann, seinem Abgeber zurückgeben. Dieser ist verpflichtet, dieselben kostenlos zurückzunehmen.

3. Giftige Abfälle sollten für den Rückschub, u. a. auch für das Unschädlichmachenlassen durch Dritte, möglichst nicht vermischt werden; Gemische sind schwierig aufzubereiten. Für den Rückschub sollten folgende Punkte beachtet werden:

- verschiedenartige Giftabfälle nicht mischen, sondern einzeln in gut schliessenden Behältern zurückgeben.
- Ware eindeutig beschriftet mit Namen des Giftes, Herkunft (Hersteller), Menge, ehemaliger Verwendung, Beschaffenheit (Pulver, Paste, Flüssigkeit), Datum
- grössere Mengen eines starken Giftes sollten nur gegen Quittung zurückgegeben werden.

Zu den *Methoden der Beseitigung* gehören die chemische Umwandlung, die Verbrennung, die Deponierung in Sondermülldeponien und die Wiederverwertung. Diese Methoden sollen hier beschrieben werden:

#### **Chemische Umwandlung**

Bei vielen giftigen oder ätzenden Abfallstoffen geschieht die Unschädlichmachung am besten durch chemische Umwandlung in einen ungiftigen oder weniger giftigen bzw. nicht ätzenden Stoff.

Säuren und Laugen können z. B. durch Neutralisation in Salze übergeführt werden (Schwefelsäure + Natronlauge ergibt Natriumsulfat + Wasser), wobei diese jedoch nicht in jedem Falle ungiftig sind.

Peroxide können z. B. durch Reduktion, Cyanide durch Oxidation unschädlich gemacht werden.

Diese und viele andere chemische Umwandlungen, die ihrer Gefährlichkeit wegen in den meisten Fällen von einem Chemiker durchgeführt werden sollten, können im Lohnauftrag von hierzu spezialisierten Firmen ausgeführt werden.

#### **Verbrennung**

Die brennbaren Abfälle können einer Verbrennungsanlage zugeführt werden. Dazu eignen sich wenig giftige feste Abfallstoffe anorganischer oder organischer Natur, die in kleinen Mengen (z. B. in Kunststoffsäcken eingepackt) dem Kehricht beigemischt oder – noch besser – der KVA direkt abgeliefert werden können. Flüssige Abfälle sind in verfestigter Form (z. B. von Sägemehl, Kieselgur etc. aufgesaugt) der KVA zu übergeben, weil sie sonst durch die Feuerroste in den

darunter liegenden Schlackenraum sickern können und dort unerwünschte Brände, die die Roste zerstören, verursachen.

Leichtflüchtige brennbare Abfälle (z. B. Lösungsmittel) können im Verbrennungsofen explosive Gase entwickeln und sind entweder gesondert zu verbrennen oder durch Destillation wieder zu regenerieren.

Explosive Stoffe (z. B. bestimmte Katalysatoren und Beschleuniger) können – in kleinen Mengen – mit Wasser angesetzt und in dichte Säcke verpackt der KVA übergeben werden.

Falls Zweifel darüber bestehen, ob ein giftiger Abfallstoff dem Hauskehricht beigegeben werden darf oder direkt der Kehrichtverbrennungsanlage übermittelt werden soll, ist die Betriebsleitung der Kehrichtverbrennungsanlage (bei hochtoxischen Stoffen das kantonale Giftinspektorat) zuerst anzufragen.

#### **Vorsicht!**

In Gemeinden, bei welchen die Abfallbeseitigung durch Kompostierung (z. B. Chur, Küsnacht/ZH, La Chaux-de-Fonds) oder kombinierte Kompostierung/Verbrennung (z. B. Biel, Buchs/SG, Pentaz, Olten, Horgen, Uzwil) erfolgt, dürfen keine giftigen Abfälle dem Kehricht beigemischt werden.

#### **Sondermülldeponie**

Die (geordnete) Deponie ist eine Ablagerung des Mülls in speziell dazu geeigneten Bodenvertiefungen. Dabei werden die Abfälle mit Raupenfahrzeugen ausgebreitet, verdichtet und mit Erde, Bauaushub, Sand, Lehm oder anderen inerten Stoffen abgedeckt.

Die Sondermülldeponie ist eine technisch spezialisierte Deponie für giftige oder sonstwie problematische Abfälle, die nicht auf andere Weise (z. B. durch chemische Umwandlung, Verbrennung, Regenerierung) unschädlich gemacht werden können. Sie ist in der Funktionsweise der geordneten Kehrichtdeponie verwandt. Die Sicherheits- und Kontrollmassnahmen sind gegenüber der geordneten Kehrichtdeponie jedoch weit strenger. Im Betriebsreglement wird vorgeschrieben, welche Abfälle angenommen werden und welche nicht. Der Sondermüll muss möglichst unvermischt und gekennzeichnet angeliefert werden (Absender, Zusammensetzung). Für das gesamte Schweizer Gebiet sind 3 solche Sondermülldeponien vorgesehen. Die erste davon ist im Kanton Bern in Betrieb genommen worden.

#### **Wiederverwertung**

Im Sinne des Umweltschutzes ist die Wiederverwertung von giftigen Abfällen die beste Beseitigungsmethode, da sie einerseits eine Rohstoffersparnis darstellt, andererseits die Umwelt vor Ablagerungen (Abfallmenge bei der Deponierung) oder Schadstoffemissionen (bei der Verbrennung) verschont.

Zur Wiederverwertung gehört in erster Linie die Wiederverwendung. Saubere Abfälle, die in einem Betrieb nicht mehr verwendet werden können und deshalb be-

seitigt werden sollten, können unter Umständen in einem anderen Betrieb eingesetzt werden. Man muss nur wissen, wo welcher Abfall entsteht und wo er als Rohstoff verwendet werden kann. Zu diesem Zweck besteht bei der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie bereits eine «Börse für wiederverwertbare chemische Abfallstoffe», die über die ASKI auch der Kunststoffindustrie offen steht. Grundlegende Voraussetzung einer Wiederverwertung ist jedoch, dass der Abfallstoff nicht mit andern Abfällen vermischt wird. Auch einzelne schmutzige Abfälle können anstelle der Beseitigung wiedergewonnen werden. Dazu gehören in erster Linie die Lösungsmittel, die durch Destillation getrennt und regeneriert werden können. Hier ist jedoch – wie übrigens bei der gesamten Unschädlichmachung – kein allgemein gültiges Rezept zu geben; für jedes Produkt muss die geeignete Methode gesucht werden.

#### Auskunft

Die Giftsektion des Eidg. Gesundheitsamtes hat eine Dokumentation über Anlagen erstellt, bei welchen giftige Abfälle wiederverwertet oder schadlos beseitigt werden können. Die gleiche Stelle gibt Methoden zur Wiederverwertung oder schadlosen Beseitigung von giftigen Abfällen bekannt. Die gewünschte Information kann telefonisch (031 61 96 44) oder schriftlich (Eidg. Gesundheitsamt, Giftsektion, Postfach 2644, CH-3001 Bern) verlangt werden.

#### Literatur

*S. Allison*: Unschädlichmachung, Immobilisation von Giften, *Chemische Rundschau*, 28 (10. Juli 1974).

*S. Allison*: Unschädlichmachung, Immobilisation von Giften – eine Nachlese, *Chemische Rundschau*, 29 (18. August 1976).

#### Wer führt Kurse für die Kunststoffindustrie durch?

Diese werden gemäss Reglement über Kurse und Prüfungen zum Erwerb einer allgemeinen Bewilligung C für den Verkehr mit Stoffen und Erzeugnissen der Klassen 2–4 für Betriebe der Kunststoffindustrie von der Arbeitsgemeinschaft der Schweizerischen Kunststoffindustrie (ASKI), Nordstrasse 15, 8006 Zürich, Tel. 01 60 36 10, in Zusammenarbeit mit dem Verband Kunststoffverarbeitender Industriebetriebe der Schweiz (VKI), Stampfenbachstrasse 78, Postfach 300, 8035 Zürich, Tel. 01 26 90 75, nach Bedarf organisiert.

Auskunft liefern die zwei genannten Organisationen.

(Für den Kanton Tessin werden kombinierte Kurse mit anderen Industriesparten organisiert. Auskunft erteilt das Laboratorio Cantonale d'Igiene, Via Ospedale 6, 6900 Lugano, Tel. 091 22 04 18.)

#### Mit dem Giftverkehr betreute kantonale Behörden:

<i>Kanton</i>	<i>Behörde/Adresse</i>	<i>Telefonnummer</i>
Aargau	Kantonales Laboratorium Kunsthauseweg 24, 5000 Aarau	064 21 11 21
Appenzell A. Rh.	Kantonales Lebensmittelinspektorat Alpsteinstrasse 10, 9100 Herisau	071 53 11 11
Appenzell I. Rh.	Kantonales Lebensmittelinspektorat Rathaus, 9050 Appenzell	071 87 13 37
Baselland	Kantonales Laboratorium Rheinstrasse 31, 4410 Liestal	061 96 59 17
Basel-Stadt	Kantonales Laboratorium Kannenfeldstrasse 2, 4056 Basel	061 43 06 00
Bern	Kantonales Laboratorium Muesmattstrasse 19, 3000 Bern 9	031 23 04 18
Fribourg	Laboratoire cantonal Pérolles, 1700 Fribourg	037 22 35 52
Fürstentum Liechtenstein	Amt für Lebensmittelkontrolle FL-9494 Schaan	075 2 28 22
Genève	Service du Pharmaciens cantonal 2, Quai du Cheval-Blanc, case postale, 1211 Genève 4	022 43 80 75
Glarus	Kantonales Laboratorium Schweizerhofstr. 11, 8750 Glarus	058 61 22 85
Graubünden	Kantonales chemisches Laboratorium Planaterrastrasse 11, 7001 Chur	081 21 31 01

Kanton	Behörde/Adresse	Telefonnummer
Luzern	Kantonales Laboratorium Vonmattstrasse 16, 6003 Luzern	041 22 01 01
Neuchâtel	Laboratoire cantonal 5, rue J.-de Hochberg, 2001 Neuchâtel	038 22 38 15
Schaffhausen	Kantonales Laboratorium Schweizersbildstr. 71 Postfach 37, 8204 Schaffhausen	053 8 17 77
Solothurn	Kantonales Laboratorium Kapuzinerstrasse 9, 4500 Solothurn	065 22 35 11
St. Gallen	Kantonales Laboratorium Frohbergstrasse 3, 9000 St. Gallen	071 26 35 55
Thurgau	Kantonales Laboratorium Spannerstrasse 20, 8500 Frauenfeld	054 79 11 11
Ticino	Laboratorio cantonale Via Ospedale 6, 6904 Lugano	091 244 06
Uri Schwyz Obwalden Nidwalden	Laboratorium der Urkantone Föhneneichstrasse 15, 6440 Brunnen	043 31 17 73
Valais	Laboratoire cantonal Avenue Ritz, 1950 Sion	027 21 56 86
Vaud	Laboratoire cantonal Les Croisettes, 1065 Epalinges	021 33 31 51
Zug	Kantonales Laboratorium Zugerstrasse 50, 6312 Steinhausen	042 36 60 66
Zürich	Kantonales Laboratorium Fehrenstrasse 15, Postfach, 8030 Zürich	01 34 56 54

### Nützliche Literatur

- Verkehr mit Giften, enthaltend:
  - Bundesgesetz über den Verkehr mit Giften – Giftgesetz (vom 21. 3. 1969)
  - Vollziehungsverordnung zum Bundesgesetz über den Verkehr mit Giften (vom 23. 12. 1971)
  - Verordnung über die Zulassung von Produkten der Giftklasse 5 zur Selbstbedienung (vom 19. 5. 1972)
  - Verordnung über verbotene giftige Stoffe (vom 23. 12. 1971)
  - Verordnung über die vereinfachte Kennzeichnung gewerblicher Anstrichstoffe, Druckfarben und dazugehörige Hilfsmittel (vom 8. 10. 1973)
  - Verordnung über die vereinfachte Kennzeichnung gewerblicher Produkte für die galvanische und chemische Oberflächenbehandlung (vom 8. 7. 1974)
  - Verordnung über die vereinfachte Kennzeichnung der gewerblichen Produkte der Erdölbranche (vom 11. 11. 1974)
  - Verordnung über die vereinfachte Kennzeichnung der gewerblichen Produkte für die Foto-, Repro- und Druckereibranche (vom 22. 12. 1975)
  - Verordnung über die erleichterte Kennzeichnung von Giften der Klassen 2–5 für die palettenweise Abgabe (vom 17. 5. 1976)
  - Verordnung über die vereinfachte Kennzeichnung von Pigmenten und Farbstoffen im gewerblich-industriellen Verkehr (vom 28. 5. 1976)
  - Verordnung über Erleichterung für Fremdlager von Giften (vom 4. 7. 1973)
  - Verordnung über die Bundesbeiträge gemäss Giftgesetz (vom 11. 10. 1972)
  - Gebührentarif zum Giftgesetz (vom 30. 6. 1976)  
Herausgegeben von der Bundeskanzlei, Bern, 1977  
Zu beziehen bei der Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, 3000 Bern
- Geltungsbereich der Giftgesetzgebung  
Herausgegeben von der Giftsektion des Eidg. Gesundheitsamtes, 1977  
Zu beziehen bei der Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, 3000 Bern
- Giftliste 1 (Verzeichnis der Grundstoffe)
- Giftliste 2 (Verzeichnis der Publikumsprodukte)
- Giftliste 3 (Verzeichnis der gewerblichen Produkte)
- Verzeichnis der Inhaber einer allgemeinen Bewilligung
- Grundstoffe, die nicht unter das Giftgesetz fallen  
Herausgegeben vom Eidg. Gesundheitsamt, Bern  
Zu beziehen bei der Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, 3000 Bern
- *L. Roth*: Giftliste, Verlag Moderne Industrie, Wolfgang Dummer & Co, München (1976).
- *S. Allison*: Unschädlichmachung, Immobilisation von Giften  
Chemische Rundschau, 28 (10. 7. 1974).
- *S. Allison*: Unschädlichmachung, Immobilisation von Giften – eine Nachlese, Chemische Rundschau, 29 (1988. 1976).

### Gefahren der Kernenergie?

Angesichts der in letzter Zeit sich häufenden zum Teil unsinnigen Elaborate der Sensationspresse über Unfälle bei Kernenergiewerken macht die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie folgende Feststellungen:

«Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie (SVA) möchte wieder einmal festhalten, dass bis heute nie ein Mensch in der Umgebung eines Kernkraftwerks durch radioaktive Strahlung Schaden erlitten hat. A-Werke stehen seit über 20 Jahren im Betrieb, und heute stellen rund 200 dieser Anlagen eine zuverlässige und sichere Säule der Energieversorgung dar, deren wirtschaftliche Bedeutung im Hinblick auf den dringend nötigen Ersatz des Erdöls von Jahr zu Jahr zunimmt.»

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neues Mitglied

Heinz Mader, dipl. Chem. HTL, Chr. Schnyderstr. 52, 6210 Sursee

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

## Chronik

### Zum Rücktritt von Professor Dr. Hermann Schaltegger, Bern



Vor 8 Jahren wurde hier (CHIMIA 24 [1970] 377) des 60. Geburtstages von Hermann Schaltegger gedacht und dabei sein Wirken am Institut für Organische Chemie der Universität Bern gewürdigt. Kurz darauf (1971) konnte die CHIMIA-Chronik noch seine Beförderung vom ausserordentlichen zum ordentlichen Professor für synthetische organische Chemie melden. Heute nun, nachdem dieses Wirken insgesamt 20 Jahre umfasst, ist Hermann Schaltegger mit 68 Jahren in den Ruhestand getreten.

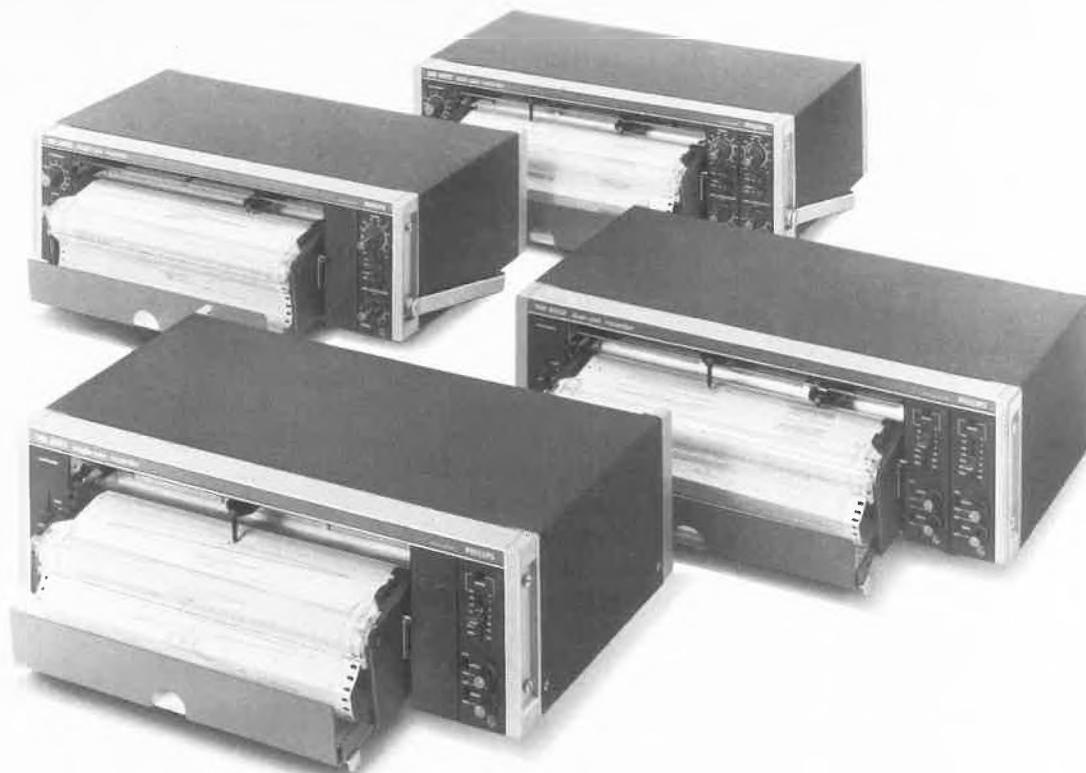
Hermann Schaltegger war seinerzeit von der *Wander AG* an das Institut für Organische Chemie, das damals unter der Leitung von Professor R. Signer stand, gekommen. Jahrelang hatte er die Methoden der organischen Synthese unterrichtet und auch mit eigenen Forschungsarbeiten wesentliche Beiträge in verschiedenen Teilgebieten der Synthese geleistet. Mehr und mehr haben ihn dann Probleme beschäftigt, die weit über die eigentliche organische Chemie hinausgehen und die er selber unter dem Etikett «Kybernetische Chemie» zusammenfasst. Mit Vorlesungen und Seminarien («Kybernetische Chemie», «Zur Chemie der Adaptations- und Lernprozesse», «Ansätze zu einer symmetrischen Thermodynamik») hat er sehr originelle, eigenwillige und belebende Beiträge zum Unterricht geleistet. Seine bei biochemischen Prozessen begonnenen Überlegungen führten ihn schliesslich zu grundsätzlichen Gedanken zur Thermodynamik; Gedanken, bei denen ihm nicht jeder Diskussionspartner ohne weiteres zu folgen vermochte. Er hat kürzlich die Quintessenz dieser Überlegungen in einem hausinternen Mitteilungsblatt dargelegt; sie seien hier wörtlich zitiert:

«Die kybernetische Chemie wäre eine Wissenschaft, welche sich mit Untersuchungen über die Gesetze und Mechanismen der Steuerung der Prozesse in chemischen, biologischen und sozialen Systemen befasst. Die theoretisch-seriöse Grundlage bildet die

aus der Erfahrung abgeleitete Auffassung, dass ausnahmslos alle Systeme auf den genannten Organisationsebenen Einzelteilchen/Vielteilchensysteme sind. Ein Gas, ein Kristall, eine Zelle, ein tierischer Organismus kann als einzelnes Ganzes, als Einzelindividuum, aber gleichzeitig auch als Vielteilchensystem betrachtet werden. Die Thermodynamik geht vom Verhalten der Vielteilchensysteme aus. Neu ist nun die Hinzunahme des Einzelteilchenverhaltens und des sich als streng reversibel erweisenden Überganges Einzelteilchensystem  $\rightleftharpoons$  Vielteilchensystem (Phasenübergänge). Mit einem Wort: Die Materie zeigt duales Verhalten. Daraus ergeben sich sehr folgenreiche Konsequenzen: In der Thermodynamik gibt bekanntlich der 2. Hauptsatz mit der von Clausius eingeführten und definierten Entropie die «Richtung der Prozesse» an. Diese Entropie leitet sich von der Wärme ab und wurde in erster Linie vom Verhalten des Vielteilchensystems Gas abgeleitet. Man kann sie als «Wärme-Entropie» oder «Vielteilchen-Entropie» bezeichnen. Es gibt nun eine dazu duale Entropie, welche sich vom kondensierten Zustand der Materie ableitet. Wir bezeichnen sie als «innere» oder «Arbeits-Entropie», weil sie durch virtuelle oder wirkliche Kompression im System zunimmt. Durch das Wirken dieser beiden fundamentalen Entropien, der äusseren und der inneren, wird die Thermodynamik hochsymmetrisch, und alle Prozesse werden reversibel. (Das Fließen vom wärmeren zum kälteren Pol, die Diffusion von Gasen ineinander, das Verwittern von Gesteinen, die Erzeugung von Unordnung etc., sind keine wirklichen irreversiblen Prozesse. Die Betrachtungsweise ist falsch.) Der 2. Hauptsatz wird heute – weil nur die Clausius-Entropie existiert – nicht richtig interpretiert. Das berühmte Boltzmannsche H-Theorem, das sich von der zeit-invarianten Mechanik ableitet, zeigt wie die Entropie einen einsinnigen Verlauf der Prozesse an. Über diese enorme paradoxe Klippe ist man bis heute, trotz vieler und scharfer wissenschaftlicher Kontroversen, nicht wirklich hinweggekommen. Mit der neuen, zur Clausius-Entropie dualen, inneren oder Arbeits-Entropie verschwindet das Paradoxon und das Boltzmannsche H-Theorem leuchtet in erhabener Unverletzlichkeit in die Zukunft einer neuen wissenschaftlichen Epoche. Das tönt theatralisch, aber wer die Schönheit einfacher mathematisch-physikalischer Gesetze und ihre Zusammenhänge einmal erkannt hat, wird mir beipflichten. Von der neuen Entropie und einer reziproken Temperatur aus lassen sich viele festkörper-physikalische Phänomene viel besser verstehen als nur von der Clausius'schen Wärme-Entropie und der «Wärme-Temperatur» her. Aber die eigentliche Domäne des neuen Entropie- und Einteilchen/Vielteilchen-Konzeptes bildet der Mechanismus der Selbstorganisation der Materie, d. h. des freiwilligen Aufbaus biologischer und sozialer Strukturen. Es kann mit der Einteilchen/Vielteilchen-Dynamik gezeigt werden, dass der 2. Hauptsatz seine schönste Bestätigung gerade in der Bildung und Evolution der hochorganisierten biologischen Strukturen findet. Dazu noch ein letztes: Entropie ist nicht Unordnung, sondern Verteilung, ein-, zwei- und dreidimensionale Volumenausdehnung, Ausbreitung über alle Grenzen. Es liegt auf der Hand, dass sich vom neuen Konzept völlig neue Experimente und Problemstellungen ergeben. Aber das sind Arbeitsgebiete der kommenden Generationen.»

Lieber Hermann, möge die Welt der Gedanken, die Dir ja weiterhin, auch ohne Experimentieren, offensteht, die kommenden Jahre der Emeritierung erfüllen und Dich zu immer neuen geistigen Abenteuern führen. Kollegen und Studenten der Chemie lassen Dich mit Bedauern ziehen, denn sie gedenken Deiner als eines originell denkenden, begeisterungsfähigen, stets hilfsbereiten und liebenswerten Menschen.

Hans Nitschmann



# Neue Massstäbe beim Registrieren

Diese Kompakt-Linienschreiber von Philips setzen neue Massstäbe im Preis/Leistungs-Verhältnis. Sie vereinigen alle Vorteile traditioneller Flachbetschreiber mit Vertikal-Instrumenten. Das spezielle Design verringert die Abmessungen und gestattet trotzdem zusätzliche handschriftliche Notizen auf dem Papiertisch.



*Praktisch für  
handschriftliche Notizen*

Das Faltpapier ist schnell ausgewechselt, erleichtert die Rückverfolgung der Aufzeichnung und ist praktisch für die Archivierung. Das

## **PM 8251 und PM 8252: Ein- und Zweiliniens- Kompakt-Standard-Schreiber**

- Faltpapiersystem mit 250 mm effektiver Schreibbreite
- 12 kalibrierter Messbereiche von 10 mV bis 50 V oder kontinuierlich einstellbar von 3 mV bis 50 V
- Reproduzierbarkeit 0,1%
- Einstellzeit 0,6 sec. (Vollausschlag)
- Papiervorschub und Schrittmotor 0,5 cm/min bis 30 cm/min

Schreibsystem ist sauber und zuverlässig: kein klecksen oder austrocknen.

Diese Ein- oder Zweilinienschreiber mit Einfach- und Universal-Messbereichen, sowohl für allgemeine Laborarbeiten, wie für Betriebsüberwachung oder für spezielle OEM-Anwendungen, sind mit Fernsteuer-Einheiten und mit grossem Zubehör lieferbar.

## **PM 8202 und PM 8222: Ein- und Zweiliniens- Kompakt-(Modular)-Schreiber**

- Faltpapiersystem mit 250 mm effektiver Schreibbreite
- Wahl zwischen Einfach- und Universal-messbereichen (0,35 mV bis 100 V)
- Funktionelle Gestaltung durch modulare Konstruktion
- Einstellzeit 0,25 sec. (Vollausschlag)
- Papiervorschub mit Schrittmotor 3 cm/h bis 6000 cm/h
- Zusätzlich lieferbare Linearisierungseinheit für Temperaturen, Fernsteuerungseinheit und viel weiteres Zubehör

Verlangen Sie detaillierte Unterlagen, eine Offerte oder eine Demonstration

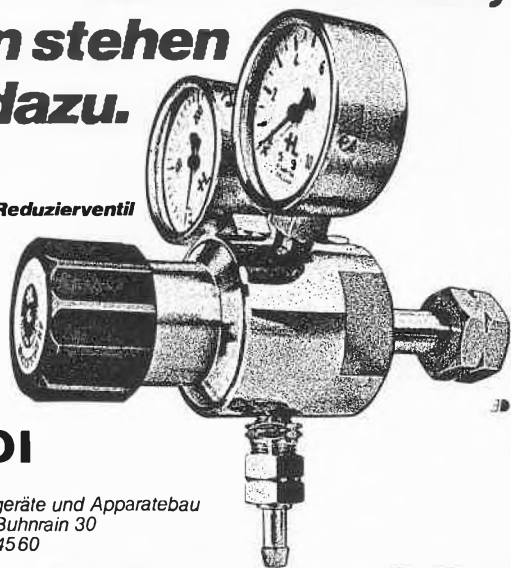
Philips AG  
Abt. Industrie und Forschung  
Postfach  
8027 Zürich  
Telefon 01 - 44 22 11

**...ab sofort  
Preisreduktion!**



**Wenn wir von  
Fortschritt reden,  
dann stehen  
wir dazu.**

**Neu:  
Faltenbalg-Reduzierventil**



**Zählen Sie  
auf uns**

**H LÜDI**

H. Lüdi + Co.  
Gasschweißgeräte und Apparatebau  
8052 Zürich, Buhrain 30  
Telefon 01 50 45 60

**Beweis: Das neue Lüdi  
Faltenbalg-Druck-  
Reduzierventil für  
hochreine Gase.**

Leserdienst 7

## Wright-Kenley Chromatographiesäulen



vielseitig,  
preisgünstig

einfache Montage

Endstücke fest oder  
verstellbar

Wassermantel aus  
Acrylglas

Durchmesser:  
10–44 mm  
Längen 15–90 cm

Produktionssäulen  
bis 35 cm Durch-  
messer lieferbar



**Dr. Bender & Dr. Hobein AG**  
8042 Zürich, Tel. (01) 261777

Leserdienst 8



<b>MEMMERT</b>	Brutschränke Wärmeschränke
<b>WENKING</b>	Potentiostaten
<b>CATALIN</b>	Gittermodelle
<b>HARTNER</b>	Laborwaagen
<b>KREMP</b>	Mikroskope

**Armin Lüdi, Apparate**      **Generalvertretung**  
3028 Spiegel-Bern, Bellevuestr. 112, Tel. (031) 538353

Leserdienst 9

Soeben erschienen:

**M. FIESER / L. F. FIESER:**

**REAGENTS FOR ORGANIC  
SYNTHESIS**

volume 6, Fr. 98.20

This volume covers reagent literature published between August 1974 and December 1975. It includes references to approximately 400 reagents reviewed by the Fiesers for the first time as well as new references to over 400 previously discussed reagents.

Bestellungen an:

**WEPF & CO.**

Buchhandlung

Eisengasse 5, 4001 Basel

Telefon 061 25 63 77

Telex 62 027

## Gestorben

Am 12. August 1978 ist Professor Dr. Dr. h.c. *Fritz H. Laves* im 73. Lebensjahr unerwartet gestorben. 1954 wurde Fritz Laves, gebürtiger Hannoveraner, als «Doppelprofessor» für Kristallographie und Petrographie an die Eidgenössische Technische Hochschule und die Universität Zürich berufen. Er trat damit die Nachfolge seines früheren Doktorvaters Paul Niggli an. Fritz Laves hatte in Innsbruck, Göttingen und Zürich studiert. In Göttingen hatte er sich habilitiert; es folgten Professuren in Halle, Marburg und an der Universität Chicago. Vor etwa zwei Jahren war der Verstorbene wegen Erreichung der Altersgrenze von seinen beiden Professuren zurückgetreten. Das Schwergewicht seiner Forschung lag eindeutig auf der Kristallographie, insbesondere der Kristallchemie von Metallen und Silikaten; dabei standen geometrische Aspekte sowie statistische Ordnungs-Unordnungs-Beziehungen im Vordergrund. Die Aufklärung der Gründe für das Auftreten einer Gruppe intermetallischer Verbindungen hat diese Stoffe als «Laves-Phasen» in die chemische und metallkundliche Literatur eingehen lassen. Phasentheoretische Arbeiten wiesen daneben auch in die Gebiete der Petrographie und der Petrologie. Für den Erfolg von Fritz Laves' Lehrtätigkeit zeugt schon die Tatsache, dass rund zwanzig seiner ehemaligen Schüler oder Assistenten Professoren an den verschiedensten Hochschulen geworden sind.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft*. 2. November 1978: Prof. Dr. *P. Läger* (Universität Konstanz), Physikalisch-chemische Untersuchungen an biologischen Ionen-transportsystemen (um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannis-Ring 19).

*Chemische Gesellschaft Zürich*. 1. November 1978: Prof. Dr. *Hans Zähler* (Institut für Biologie II der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 28, 7400 Tübingen/BRD), Neue Wege zu neuen Antibiotika (um 17.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes [Altbau] der ETH Zürich).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich*. 2. November 1978: *K. Gfeller* und *H. C. Koch* (Sinar AG, 8245 Feuerthalen), Der Sinar-Digitalverschluss – eine zukunftssträchtige Neuentwicklung. – 16. November 1978: Dr. *A. Wüthrich* (Institut für Optik der ETH Zürich, Hönggerberg, 8093 Zürich), Holographie mit Wellenleiter-Wellen (um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C2, Clausiusstrasse 26).

### EUCHEM Konferenz über Stereochemie

In der Woche vom 29. April bis 5. Mai 1979 wird auf dem Bürgenstock die 15. EUCHEM Konferenz über Stereochemie stattfinden. Die Teilnehmerzahl ist begrenzt.

Interessenten werden gebeten, ihre Anmeldungen bis spätestens 15. Januar 1979 an den Präsidenten zu richten:

*Prof. Sir Derek Barton, F. R. S., Institut de Chimie des Substances Naturelles, C. N. R. S., F-91190 Gif-sur-Yvette/France*

### IUPAC Symposium über Mycotoxine und Phycotoxine

Das vierte internationale IUPAC Symposium über Mycotoxine und Phycotoxine wird in Lausanne (Schweiz) vom 29. bis 31. August 1979 stattfinden.

Unter dem Co-patronat der Weltgesundheitsorganisation (WHO) und der Schweizerischen Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie, sind Hauptvorträge und Posterpräsentationen über folgende Gebiete vorgesehen:

- Biogenetische, chemische und analytische Gesichtspunkte

- Anwesenheit von Myco- und Phycotoxinen in kontaminierten Lebensmitteln und Futtermitteln
- Konzentrationsänderung während technologischer Prozesse und Lagerung
- Dekontaminierungsverfahren
- Toxikologie der Myco- und Phycotoxine und deren Einwirkung auf die Gesundheit von Mensch und Tier.

Bei einer Diskussion am runden Tisch werden Erfahrungen von Experten ausgetauscht über neulich vorgenommene Kontaminationen von Erdnuss- und Maisernten und über Vergiftungen durch Genuss von kontaminierten Schalentieren.

Für nähere Auskünfte bezüglich Teilnahmebedingungen oder für die Anmeldung von Poster-Vorträgen, wenden Sie sich bitte an:

*Professor P. Krogh, Department of Veterinary Microbiology, School of Veterinary Medicine, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907, U.S.A. oder Herrn Professor D. Reymond, IUPAC, Case postale 88, 1814 La Tour de Peilz, Schweiz.*

## Ausland

### Lebhaftes Interesse für Machevo-Milieu '78

Die internationale Fachmesse *Machevo-Milieu '78*, die vom 30. Oktober bis 4. November 1978 in der Bernhardhalle, Marijkehalle und Irenehalle der Königlich Niederländischen Messe in Utrecht stattfindet, kann jetzt schon regen Zuspruch verzeichnen. Die Machevo-Milieu ist eine internationale Fachmesse für die Verfahrensindustrie, und zwar für die vier Fachbereiche: Chemie (chemische, petrochemische, pharmazeutische und Ölindustrie), Nahrungsmittelindustrie (einschl. Getränkeindustrie), Milch-wirtschaft, Umwelttechnik.

Zu diesem Zeitpunkt, ein gutes Jahr vor der Eröffnung, sind bereits 65% der Ausstellungsfläche reserviert. Jetzt schon hat die Messeleitung ein Produkt- und Dienstleistungsangebot aus 20 Ländern von rund 750 Unternehmen gemeldet. 32% der momentan reservierten Ausstellungsfläche werden von der Gruppe Chemie, 28% von der Gruppe Nahrungsmittel, 20% von der Molkereiwirtschaft und die verbleibenden 20% von der Umweltgruppe in Anspruch genommen.

Den internationalen Charakter von Machevo-Milieu '78 akzentuieren einige internationale Vor- und Rahmenprogramme.

So veranstalten die Dutch Association of Cost Engineers (DACE) und die Association of Cost Engineers Ltd. London ein dreitägiges Cost Engineering Seminar im Vorprogramm der Machevo-Milieu.

Während der Fachmesse wird im Beatrixgebäude der "5th International Cost Engineering Congress" gehalten unter der Schirmherrschaft des International Cost Engineering Council (ICEC), der American Association of Cost Engineers (AACE) und der Sociedad Mexicana de Ingenieria Económica y de Costos, A.C. (SMIEC).

Ferner organisiert die Messgesellschaft in Zusammenarbeit mit der zuständigen Kommission der Europäischen Gemeinschaften in Brüssel und der United States Environmental Protection Agency in Washington ein internationales Symposium über das Umweltprogramm der EWG.

Auskünfte über diese Tagungen erteilt:

*Abteilung Sonderveranstaltungen der Königlich Niederländischen Messe in Utrecht, Telefon (30) – 914914 – App. 494.*

## Buchbesprechungen

### Lecture Notes in Chemistry

Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules. By *A. Graovac, I. Gutman, N. Trinajstić*. Vol. 4. IX + 123 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York. Paperback DM 18.–.

Die Erkenntnis, dass es sich bei der traditionellen *Hückel*-Theorie von  $\pi$ -Systemen um ein rein topologisches und demzufolge im Rahmen der Graphentheorie formulierbares Verfahren handelt,

verdanken wir *Günthard, Primas* und ihren Mitarbeitern. Nach einer längeren Latenzzeit sind in den letzten Jahren zahlreiche Arbeiten erschienen, in denen diese Zusammenhänge zwischen Graphen- und HMO-Theorie bis in feinste Details mit grosser Akribie untersucht worden sind. Ein Grossteil dieser Ergebnisse wird in dem vorliegenden, amüsanten Bändchen übersichtlich und didaktisch geschickt zusammengefasst und einem weiteren Leserkreis zugänglich gemacht. Es kann all denen empfohlen werden, die ein stilles Vergnügen an mathematisch eleganten Formulierungen bekannter Ergebnisse und an unvermuteten Zusammenhängen innerhalb der HMO-Theorie haben. Von dieser Warte aus gesehen bedeutet es zweifelsohne eine Bereicherung der theoretisch-chemischen Literatur.

Trotzdem stellt sich nach der Lektüre ein Gefühl des Unbehagens ein, für welches man zumindest drei Gründe anführen kann:

1) Ist man mit der Graphen-Theorie ein wenig vertraut, so wird man bald feststellen, dass vieles in dem Bändchen eine Übersetzung ins «Chemische» bekannter Ergebnisse darstellt, wie man sie beispielsweise in dem ausgezeichneten Buch «Algebraic Graph Theory» von *Norman Biggs* findet, welches dem vorliegenden Werk weitgehend Pate gestanden sein dürfte. In der Tat haben die Autoren in der Einleitung ein Miniwörterbuch zusammengestellt (beginnend mit Graph = Strukturformel, Knoten = Atom, Kante = Bindung usw.), mit dessen Hilfe man solche «Homomorphismen» zwischen den beiden Werken herleiten kann.

2) Es ist traurig, aber wahr, dass gerade die elegantesten Anleihen bei der Graphentheorie eminent unpraktisch sind. Ein Beispiel möge genügen: Es ist prinzipiell möglich, durch reines Abzählen anhand der sogenannten Sachs-Graphen eines vorgegebenen Graphs die Koeffizienten des charakteristischen Polynoms des letzteren zu bestimmen. Wollte man dies für ein  $\pi$ -System durchführen, welches sich über 18 Zentren erstreckt, (Grössenordnung Tetracen), so müsste man ca. 5000 (!) solcher Graphen zeichnen und unter Berücksichtigung einer Vorzeichenregel abzählen. Das gleiche Ergebnis liefert ein Mikrocomputer in wenigen Sekunden. Ähnliches gilt für andere graphentheoretische Verfahren, deren Anwendung in der Praxis durch viel effizientere, rein algebraische Rechenverfahren überholt ist.

3) Der wesentlichste Einwand, der in Anbetracht der Flut von graphentheoretischen Untersuchungen im Rahmen der HMO-Theorie eines längeren Exkurses würdig wäre, ist, dass die Autoren implizit die unbedingte Gültigkeit der Gleichung «HMO-Theorie» = «Chemie der konjugierten Moleküle» voraussetzen, oder umgeformt: [Chemie konjugierter Moleküle] – [HMO-Theorie] = 0. Da diese Differenz aber näher bei «Unendlich» als bei «Null» liegen dürfte, werden jene, welche vor allem an der Chemie solcher Moleküle interessiert sind, nicht das finden, was der Titel verspricht und nur wenig von der Lektüre dieses Büchleins profitieren. Trotzdem: Wer sich auch nur ein wenig für mathematische Spiele begeistern kann, und wer HMO-theoretische Begriffe bei der Diskussion seiner chemischen Probleme verwendet, der wird mit diesem Buch ganz bestimmt einige vergnügliche Stunden verbringen.

*E. Heilbronner*

### Topics in Current Chemistry

Vol. 73: Organic Chemistry. Editors: *W. S. Sheldrick* et al. IV + 271 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Cloth DM 98,-.

Vol. 74: Organic Compounds, Syntheses/Stereochemistry/Reactivity. Editors: *F. Vögtle* et al. IV + 133 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Cloth DM 56,-.

In the first volume, Sheldrick treats penta- and hexacoordinate phosphorus compounds, frequently bicyclic, and their chemical bonding. Caubère describes the preparative uses of activated sodium amide and hydride. As so many of the most interesting parts of organic chemistry, there is no explanation available of the detailed mechanism. Jutz reviews the synthesis of (fairly complicated) aromatic molecules by ring-closure accompanied by elimination, and Schwarz ortho-effects in mass spectra.

In the other volume, Vögtle and Hohner describe multibridged, multilayered and multistep aromatic compounds of the cyclophane type. Lewis writes 14 pages about isotope effects in hydrogen atom transfer reactions, and Lemire and Sears a short monograph on N-methylacetamide including electric conductivities of dissolved salts, and various physical chemistry. The playful aspects of the first chapter are further accentuated by the last review of the computer program EROS (Elaboration of Reactions for Organic Syntheses) which has rediscovered several reaction paths of great industrial importance. Such paper chemistry is cleaner, «umweltfreundlich» and generates a new «Zunft» of experts.

*C. K. Jørgensen*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk, Band 47: Bismut-Organische Verbindungen. XVIII + 173 Seiten. Redakteur: *H. Bitterer*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 432,-. Die Zahl der Veröffentlichungen über metallorganische Verbindungen ist in den vergangenen Jahren gewaltig angestiegen. Jeder Bismut-Organiker wird deshalb den vorliegenden Band mit Freude und grossem Interesse begrüßen. Es ist bei dieser Entwicklung für den einzelnen Forscher schwer, stets den Überblick zu behalten. Dieser 47. Band des Ergänzungswerks enthält alle Bismut-organischen Verbindungen, in denen das Bismutatome an mindestens einen organischen Rest über C gebunden ist. Der behandelte Stoff gliedert sich in die Abschnitte «Einkernige Verbindungen», «Zweikernige Verbindungen» und «Komplexverbindungen». Die Literatur ist vollständig bis Mitte 1976 ausgewertet.

*H. U. Güdel*

### International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

*International newsletter on chemical education*  
No. 9 (September 1978)

European countries' tertiary education in chemistry appears to do a better job of preparing graduates for industrial jobs than is the case in USA. However, all fail badly in programs for exchanging industrial and University staff. These are some of the findings of *W. B. Cook* (Colorado State University, USA) based on an International Survey of Continuing Education of Chemists in Industry.

*G. T. Woods* (Monmouth School, UK) in his article «'New' Mathematics and Chemistry» tries to dispel fears of traditional chemistry teachers. The loss by students of algebraic manipulation and mechanical computation is balanced by greater ability in graphical work and three-dimensional thinking. Venn diagrams show logical ideas visually such that pupils find the ideas easier to grasp than from verbal statements.

*M. J. Frazer* (University of East Anglia, UK) briefly reviews the publication «Research for the Classroom and Beyond» (Chemical Society, London) based on the symposium held at the University of Loughborough (UK) in July 1977.

It is useful to find functions and activities of three major organizations reviewed: (i) International Council of Associations for Science Education—by *D. G. Chisman*; (ii) Federation of European Chemical Societies—by *M. J. Frazer*; and (iii) IUPAC Committee on Teaching of Chemistry—by *D. J. Waddington*.

Other articles in this issue deal with Chemistry Curriculum in GDR; Chemical Education in France; and Unesco and Environmental Education; Role of Laboratory Teaching in Chemistry—Report of Symposium (Perth, 1978). A list of Unesco Science Publications compiled by *D. J. Waddington* is also included.

Newsletter No. 9 is available free-of-charge from P. D. Gujral, IUPAC Secretariat, Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, UK.

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen



ILMAC-Nachschau

## Die neue Säulenchromatographie-Ausrüstung von LKB

An der ILMAC wurde zum ersten Mal das neue Säulenchromatographie-System von LKB ausgestellt. Als Weiterentwicklung des bestbekanntesten und bewährten Fraktionensammlers *UltraRac 7000* konnten wir Ihnen den *LKB 2070 UltraRac II* vorstellen, mit dem Fraktionen nach Zeit und Tropfenzahl gesammelt werden können. In Verbindung mit der Pumpe *Variostep* können ausserdem konstante Volumina aufgefangen werden, unabhängig von der Fördergeschwindigkeit der Pumpe oder Veränderung der Viskosität und Oberflächenspannung des Säulenuats. Der *LKB 2210 Ein- bzw. Zweikanal-Flachbett-schreiber* besitzt die herausragende Eigenschaft, dass der Papiervorschub über die Pumpe *Variostep* gesteuert werden kann. Verändert man die Fördergeschwindigkeit an der Pumpe, so ändert sich proportional der Papiervorschub des *LKB 2210 Flachbett-schreibers*. Bei Aufzeichnungen von UV-Durchflussschromatogrammen ergeben sich folgende Vorteile: Unabhängig von der Fördergeschwindigkeit des Elutionsmittels kann man

a) direkt das Totvolumen der Säule und die Retentionsvolumina der Peaks am Schreiber ablesen

b) UV-Durchfluss-Chromatogramme können bei verschiedenen Elutionsgeschwindigkeiten bezüglich ihrer Auflösung miteinander verglichen werden

c) der Papiervorschub wird automatisch unterbrochen, wenn die Pumpe abgeschaltet wird (z. B. über Fraktionensammler *UltraRac II*)

Ebenfalls neu in diesem Chromatographie-System ist der *LKB 2138 Uvicord S*, ein kompaktes Einstrahl-Durchflussphotometer. Messmöglichkeiten bei 206 nm, 254 nm und 280 nm, die Datenausgabe in Extinktion und Transmission erfolgt gleichzeitig. Neun Empfindlichkeitsbereiche von 0,005 A–2 A sind einstellbar.

Bei der *LKB 2137 Chromatographie-Säule* handelt es sich um ein völlig neues Konzept. Man entscheidet sich lediglich für den Säulendurchmesser von entweder 16 mm oder 26 mm. Einmal gewählt, erhält man alles nötige Zubehör, um eine komplette Säule mit Kühlmantel von 35 cm, 65 cm oder 95 cm herzustellen.

Immer mehr Anwender findet *LKB 2204 Ultragel*. Herausragendes Merkmal für

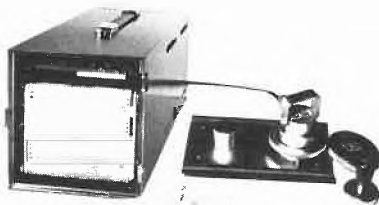
dieses neuartige Medium für die Gelfiltration ist die hohe Auflösung. Ultragel gibt es in vier verschiedenen Typen für Trennungen von Molekülen mit Molekulargewichten zwischen 5000 und 1200000.

Für nähere Angaben verlangen Sie bitte Unterlagen und vor allem Preislisten durch:

Leserdienst 17

## Materialfeuchtemessung im Labor und im Betrieb mit der registrierenden Messbrücke Modell SMT

Für Fabrikationsprozesse, in welchen hygroskopische Materialien hergestellt werden oder in Labors, wo Produkte auf ihr Verhalten in der Lager- und Gebrauchsumgebung untersucht werden sollen, eignet sich die registrierende Feuchte- und Temperatur-Messbrücke SMT besonders gut und wird sowohl im Forschungslaboratorium wie auch im Betriebslaboratorium und für die Fabrikationsüberwachung im Betrieb eingesetzt. Je nach Messaufgabe können an den SMT-Schreiber entsprechende Messgeber angeschlossen werden, die entweder nur die relative Gleichgewichtsfeuchte oder auch gleichzeitig die Temperatur des Materials erfassen. Die Anpassung an verschiedene Messbereiche oder an die Messwertauflösung wird durch steckbare Bereichseinheiten und auswechselbare Skalen gewährleistet.



Feuchtemessbereich: von 2...20 % rGF bis 5...100 % rGF (auch 74...100 % rGF für  $a_w$ -Wertmessungen)

Temperaturmessbereiche: -20...+80°C  
-20...+40°C

Registrierung: Jeder Messwert einzeln durch Handschaltung oder beide Messwerte sequentiell durch automatische Umschaltung

Im Übrigen: Mit den meisten Messgebern können Sie auch die relative Feuchte und die Temperatur der Umgebungsluft messen.

Leserdienst 18

## Mit dem neuen Leitz MPV compact wird die Mikroskop-Photometrie jetzt zur diagnostischen Routine

Jetzt können auch im täglichen Routinebetrieb medizinisch-biologische Präparate quantitativ untersucht werden. Und zwar ohne den technischen und finanziellen Aufwand, den die Mikroskop-Photometrie bisher verlangte.



Das neue Mikroskop-Photometer Leitz MPV compact wurde deshalb speziell für den Routine-Einsatz entwickelt. Als handliche Einheit kann es an jedem modernen Leitz-Mikroskop verwendet werden, ohne dadurch die anderen mikroskopischen Untersuchungsmöglichkeiten einzuschränken. Die Bedienung ist denkbar einfach. Zuerst wird das Messfeld und seine Begrenzung bei normaler Beobachtung im Binokulartubus ausgewählt. Der Messvorgang verläuft dann automatisch: Knopfdruck genügt und Transmission/Absorption/Extinktion oder Fluoreszenzintensität werden digital angezeigt.

Für die spektrale Zerlegung stehen, der jeweiligen Färbung entsprechend, Interferenzfilter zur Verfügung. Auch die ständig an Bedeutung gewinnenden Fluoreszenz-Messungen sind mit dem neuen Leitz MPV compact problemlos durchzuführen.

Eine Demonstration wird Sie davon überzeugen, wie gut sich das neue Leitz MPV compact für Ihre Labor-Arbeit einsetzen lässt und wie günstig sein Preis-Leistungsverhältnis ist.

Leserdienst 19

## Low-Cost Kryostate für Spektroskopie

Die Kryostate der CF100 Serie bis 3.0°K eignen sich für spektroskopische Unter-



suchungen bei tiefen Temperaturen im X-, UV-, VIS- und IR-Wellenlängenbereich. Die Kühleinheit enthält einen Wärmeaustauscher, einen Probenhalter, ein Strahlungsschild und einen Vakuumschluss. 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 20**

### Neue Wege in elektronischen Waagenbau

*Die Elektronik hat dem Präzisionswaagenbau zu einem bedeutsamen Fortschritt verholfen – dem Mettler DeltaRange.*

Die neuen PC-Präzisionswaagen der Mettler Instrumente AG, Greifensee, sind für Wägungen einsetzbar, die einen weiten Wägebereich und eine hohe Auflösung des gemessenen Gewichtswertes verlangen. Bisher benötigte man zwei Waagen, wenn abwechselungsweise schwere und leichte Komponenten einzuwägen waren oder in ein schweres Taragefäss feine Einwägungen gemacht werden mussten. Eine PC-Waage mit Mettler DeltaRange löst solche Aufgaben im Alleingang.

Die Grenze, die dem Verhältnis Belastbarkeit zur Genauigkeit gesetzt war, ist dank dem Mettler DeltaRange erheblich überschritten worden. Im gesamten Wägebereich

reich kann beliebig oft ein zehnmal genauere Feinbereich, der Mettler DeltaRange, abgerufen werden. Wann und wo immer eine um eine Dezimalstelle genauere Ablesbarkeit gewünscht wird. Der Feinbereich umfasst stets einen Zehntel des gesamten Wägebereichs.

Für die praktische Arbeit mit einer PC-Waage heisst das: Übersteigt das Gewicht des Taragefässes den Feinbereich, wird die Tara automatisch mit der Ablesegenauigkeit des Grobbereichs angezeigt. Mit dem Austarieren (auch die PC-Waagen besitzen die bewährte Mettler 1-Tasten-Automatik) wird gleichzeitig der Mettler DeltaRange abgerufen. Das Einwägen beginnt bei Null mit der Genauigkeit des Feinbereichs, bis dessen Grenze erreicht ist. Sollte das Totalgewicht der Feineinwägungen einmal diese Grenze überschreiten, kann durch Tastendruck am Grenzpunkt der Mettler DeltaRange erneut abgerufen werden.

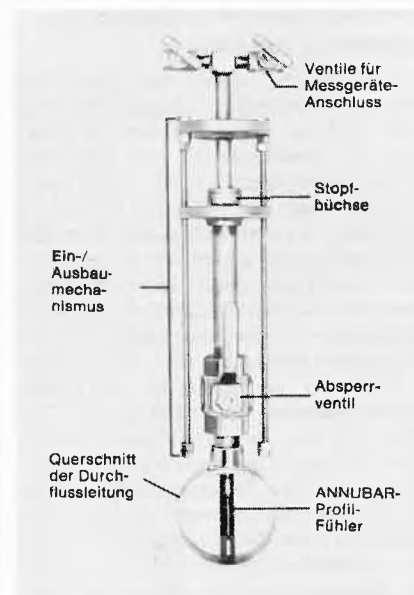


Ausser dem Mettler DeltaRange stecken dank der Elektronik weitere interessante Einsatzmöglichkeiten in einer PC-Waage. Durch den Anschluss eines Zusatzgerätes, der Funktionseinheit GC301, können in der Waage vier Funktionen abgerufen werden. Die folgenden Routinearbeiten lassen sich somit schnell und sicher erledigen: Zählen von Kleinteilen, Bestimmen von Gewichtsänderungen in Prozenten und Gramm (z.B. Feuchtigkeitsgehalt), Ermitteln des Nettototals, serienmässige Einwägungen gegen Null (Vorgabe des Referenzgewichts). **Leserdienst 21**

### «Profil»-Annubar-Durchflussmessfühler für Flüssigkeiten, Gase, Dampf

Als Weltneuheit wurden an der ILMAC die «Profil»-Annubar-Durchflussmessfühler erstmals vorgestellt. Das Messprinzip dieser Fühler beruht auf den erweiterten Theorien von Bernoulli und Chebychev. Die 4 Messöffnungen, welche strömungsaufwärts gerichtet sind, erlauben eine strömungsprofilunabhängige Durchflussmessung. Durch das neue Profil bleibt auch

die strömungsabwärts gerichtete Druckmessung über den ganzen Messbereich äusserst stabil. Dadurch wird eine Absolutgenauigkeit von  $\pm 1\%$  und eine Reproduzierbarkeit von  $\pm 0,1\%$  erreicht. Da im Gegensatz zu anderen Differenzdruckflussmessungen sich vor dem Annubar-Fühler eine Pufferzone bildet, entsteht keine Abnützung des Messfühlers. Dadurch bleibt die Messung auch bei verschmutzten Medien über eine fast unbegrenzte Zeit konstant genau.



Die Montage ist äusserst einfach und günstig: Nippel anschweissen, Loch bohren, Fühler einstecken, Messgerät anschliessen. Mit diesen äusserst einfach konstruierten Fühlern ist eine einfache und preiswerte Durchflussmessung möglich.

Die Abbildung zeigt einen Annubar «Flo-Tap»-Fühler, welcher sogar ohne Betriebsunterbruch in die Leitung montiert, sowie jederzeit ein- und ausgebaut werden kann. Beim Standard-Fühler werden die Zwischenteile weggelassen. Die Absperrventile befinden sich dann direkt oberhalb des Einschweissnippels.

Die neuen «Profil»-Annubar-Fühler sind für Rohrdurchmesser ab NW 25 bis  $\varnothing 12$  m erhältlich. **Leserdienst 22**

### Automatische Mikroproben-Injektoren für die Flammen-Atom-Absorptions-Spektroskopie AS-3

Durch die seit kurzem bekannte Mikroproben-Injektions-Methode werden neue, wichtige Anwendungen zur Metallspurenbestimmung für die Flammen-AAS zugänglich.

Die grossen Vorteile dieser Methode ergeben sich aus ihrem äusserst geringen Probenbedarf (im Bereich bis etwa 100  $\mu$ l) und aus der Tatsache, dass sie sich ideal zur Automation der Probenaufgabe eignen.

Damit können zum Beispiel folgende, für die Flammen-AAS bisher nicht oder nur unzureichend zugängliche, wichtige Anwendung routinemässig durchgeführt werden:

- Einzel- oder Mehrelementbestimmung in Proben, die nur in sehr kleinen Volumina vorliegen, wie Materialien von lebenden Organismen oder bestimmte gerichtsmedizinische Proben.
- Analyse von besonders wertvollen Proben, z.B. Reinheitsüberwachung bei teuren pharmazeutischen Produkten oder Edelmetallen.
- Analyse von Proben mit sehr hohem Matrixanteil, die bei kontinuierlicher Ansaugung innerhalb kurzer Zeit den Zerstäuber und Brennkopfschlitz verstopfen würden. Mit der Injektionsmethode lassen sich diese Proben (z.B. unverdünntes Serum oder 10%ige Salzlösung) direkt analysieren, ohne zeitaufwendige und oft zu Fehlern führende Verdünnungsschritte.

Bei der Injektionsmethode werden die in den Zerstäuberpipettierten Probenvolumina so bemessen (etwa 100 µl), dass nahezu gleiche Empfindlichkeit wie bei kontinuierlicher Probenansaugung und ausreichende Reproduzierbarkeit erzielt wird. Ähnlich wie bei der Graphitrohrtechnik werden mit dieser Methode schnelle dynamische Signale erhalten.

Bei der konventionellen Flammen-AAS werden die Proben bekanntlich kontinuierlich angesaugt und in die Flamme zerstäubt. Die Messung der Absorption erfolgt hierbei nach Erreichen eines Empfindlichkeitsplateaus für die Dauer einer gewählten Integrationszeit. Während der gesamten Messzeit wird Probe verbraucht (zwischen etwa 0,5 und 2 ml). Der Probenbedarf bei der Injektions-Methode ist also bis um den Faktor 20 geringer.

Mit dem speziell für die Flammen-Injektions-Methode entwickelten Probenautomaten AS-3 lassen sich bis zu 30 Proben automatisch, sequentiell analysieren. Dabei können für jede Probe bis zu 10 nacheinander erfolgenden Bestimmungen vorgeählt werden. Das Dosiervolumen beträgt je nach Einstellung 50 oder 100 µl. Ein effektives zweistufiges Spülprogramm jeweils zwischen den einzelnen Analysen sorgt für eine minimale Verschleppung. Für eine gesamte Analyse einschliesslich der Spülung werden nur etwa 15 Sekunden benötigt.

Dieses Zubehör automatisiert nicht nur die Probenaufgabe, sondern macht die Flammen-AAS zur echten Mikromethode und wird deshalb für viele Anwendungsbereiche, besonders aber für den klinischen Sektor, zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel bei der Metallspurenbestimmung werden.

Leserdienst 23

**Steinzeugfabrik Embrach AG**

Die ehemalige Schweizerische Steinzeugfabrik AG Schaffhausen, seit 1. Juli 1978

unter dem neuen Namen Steinzeugfabrik Embrach AG, Verkaufsbüro Schaffhausen CH-8201 Schaffhausen eingetragen, zeigt in einem leicht veränderten Programm ihre bestbekanntesten Feinsteinzeug- und Kunststoff-Produkte für die Bereiche Labor, Schulen, Chemie, Medizin und Verfahrenstechnik. Nicht mehr so breit gestreut, dafür auf einige Spezialitäten-Schwerpunkte, wie Kappellenplatten, Reihen- und Kopfspülen, Einzelspülen für Arztpraxen und Trichterleisten ausgerichtet, werden die, vor allem im Export gut angekommenen, grossflächigen Steinzeugplatten gezeigt.

Viel Raum wird dem zum Teil, gegossenen, meistens aber handgetöpften *Industrieprogramm im chem.-techn. Steinzeug* eingeräumt. Industrierwannen, Rohre und Vermuffungen für hochbelastete Abwässer, Abluftkanäle, Auskleidungen, Apparate für die chemische und textilverarbeitende Industrie sowie Einbauten, Füllkörper und Tropfenabscheider für verfahrenstechnische Belange sind einige Hinweise für diesen wichtigen Programmzweig.

Architekten und Einrichter haben Steinzeug noch in anderer Form schätzen und einsetzen gelernt. Eine gutausgewogene Palette an *Pflanzengefässen* erlaubt mit modernen und zeitlosen Formen das Unterteilen und Auflockern von Räumen jeglicher Art sowie das Gestalten von Vorräumen und Anlagen.

Eine weitere, starke Belegung hat das *Kunststoff-Programm* erfahren. Trichter und Becken mit den praktischen Einbauändern wechseln mit Spülen, Trichterleisten und Energiesäulen, die mit neuzeitlichen, kostensparenden Stahlrahmen versehen sind. Alle Teile sind im seit Jahren mit grossem Erfolg angewendeten Tiefziehverfahren hergestellt. Diese Herstelltechnik wird perfekt beherrscht und vermag höchsten technischen und qualitativen Ansprüchen zu genügen. **Leserdienst 55**

**NT-PFA\*-Kugelhahnen**

Ausgelöst durch eine Kundenforderung nach einer Spezialkonstruktion (Dampfjet) wurde vor 4 Jahren in enger Zusammenarbeit mit der Basler chemischen Industrie der PFA-Kugelhahn von Neotecha entwickelt. Mit ihm wurde eine Armatur geschaffen, die in den Nennweiten 25, 40 und 50 den Durchfluss hochkorrosiver Flüssigkeiten und Gase zwischen -60°C und +210°C zu kontrollieren gestattet. Sie steht heute in einigen Hundert Exemplaren unter härtesten Bedingungen im Einsatz, wird serienmässig gefertigt und ist ab Lager lieferbar.

Der NT-PFA-Kugelhahn ist durch folgende technische Merkmale gekennzeichnet:

\* Teflon-PFA ist ein neuer Fluorkunststoff aus der Teflon-Familie von Du Pont, thermoplastisch verarbeitet, jedoch chemisch beständig wie Teflon-PTFE.



Abb. 1: Typ NA



Abb. 2: Typ LA

- Kugel und Welle einteilig, bis über Wellendichtung hinaus PFA-ummantelt
- zweiteiliges Leichtmetall-Gehäuse, mit PFA ausgekleidet
- Kugelsitz aus Teflon, mit Silikoneinlage gefedert, selbstnachstellend, daher wartungsfrei
- Wellendichtung mit GORE-TEX PTFE-Packung, wartungsfrei

Der Druckbereich erstreckt sich vom Vacuum bis zu 16 bar, die chemische Beständigkeit ist nahezu universell. Der NT-PFA-Kugelhahn hat vollen Durchgang und einen minimalen Totraum. Je nach Anwendungsgebiet wurden zwei verschiedene Ausführungen entwickelt, die sich nur in den Anschlussstellen unterscheiden:

Typ NA = Normausführung, zum Anschluss an Rohrleitungs-Flansche nach DIN, PN 10/16 (Abb. 1)

Typ LA = leichte Ausführung, zum Anschluss an Glasrohre mit normierten Glasschliffen (Plan, Kugel oder Pfanne) (Abb. 2)

Bezüglich der Baulängen gibt es bei der Type NA die Wahl zwischen Kurzbauform und DIN-Baulänge, die der Type LA sind einheitlich.

Die Standardausführung ist mit einem Handhebel versehen, auf Wunsch wird der

NT-PFA-Kugelhahn auch mit pneumatischem Antrieb geliefert.

Der Anwendungsbereich umfasst alle Funktionen eines Absperrorgans einschliesslich des Drosselns und Regulierens, in emaillierten oder PTFE-ausgekleideten Produktleitungen, als Bodenauslaufventil, in Reaktionssystemen, usw.

Dieser NT-PFA-Kugelhahn ist eine Armatur für höchste Ansprüche an Resistenz, Funktion und Betriebssicherheit.

Leserdienst 56

### Rundschüttelmaschine

#### «Clim-O-Shake» Typ Jref

Diese Schüttelmaschine ist die kleinere Ausführung der bewährten «Clim-O-Shake» Typ IRC-1-T.

Es herrscht doch permanente Raumnot in der Mikrobiologischen Forschung, deshalb entwickelten wir eine klimatisierte Maschine mit geringer Tiefe, welche auch ausserhalb der Labors z. B. in Gängen aufgestellt werden kann.

Die Beladung der Maschine erfolgt von vorne, auch dadurch keine Schwierigkeit. Eine präzise Klimatisierung mit elektronischer Temperaturregelung und eingebaute Kühlmaschine gestatten es, den Inkubationsraum sogar unter Raumtemperatur zu betreiben.

Die breite Palette des Zubehörs reicht von der Feuchteregeleung über Beleuchtungs-

einrichtung zu Photosynthese bis zu Registriergeräten.

Die gleichen Tablare wie beim «Lab-Shaker» werden verwendet. Entweder 2 Tablare Typ E oder 1 Tablar Typ F.

Also kurz gesagt: eine kleinere und preisgünstige Alternative zur bewährten Inkubationsrundsüttelmaschine «Clim-O-Shake» Typ IRC-1-T, gedacht für Mikrobiologen die lediglich die halbe Beladungsfläche des «IRC» benötigen, die Tablare Ihrer «Lab-Shaker» weiter verwenden möchten, unter Raumnot leiden oder aber mit einem knapp bemessenen Budget auskommen müssen.

Die Herstellung und der Vertrieb erfolgt durch die Firma Ad. Kühner AG, Angensteinerstrasse 46, CH-4052 Basel/Schweiz.

Leserdienst 57

### Siegfried AG, 4800 Zofingen

Gemäss den Bedürfnissen der Praxis wird das Sortiment der Chemikalien und Spezialitäten aus dem Hause Siegfried ständig ausgebaut und aktualisiert.

Durch Kooperationsabkommen mit in- und ausländischen Partnerfirmen ist die Bedeutung dieses bekannten schweizerischen Chemie- und Pharma-Unternehmens weiter gestiegen.

Erfreulich hat sich die Distribution in Zusammenarbeit mit der in der Branche ebenfalls bestens bekannten Firma Müller &

Krempel, Bülach, eingespielt; sie unterstützt den hauseigenen Lieferdienst.

Neben ihrem eigenen Sortiment von über 6000 Produkten für Industrie und Gewerbe vertritt die Siegfried AG die Erzeugnisse folgender namhafter Unternehmen:

- *Barnett & Foster Ltd.*, Wellingborough/England: Dieses exportorientierte Unternehmen versorgt den Weltmarkt mit 5000 bis 6000 Aromastoffen für die Bereiche Kosmetik, Nahrungsmittel und Pharma.
- *P. Leiner & Sons Ltd.*, Treforest/England: Leiner zählt zu den grössten Herstellern von Gelatine für den Food- und den Pharmabereich, für Textilapplikation, Fotografie und weitere technische Anwendungsgebiete.

- In partnerschaftlicher Zusammenarbeit mit Drittfirmen vertreibt Siegfried ein neuartiges Ölbindemittel, für das Siegfried die exklusiven Vertriebsrechte besitzt.

- *TEK Chemicals International Ltd.* ist Hersteller eines abgerundeten Chemikalienprogramms für Schmierung, Schutz und Wartung industrieller Anlagen und Maschinen.

- *Ward, Blenkinsop Ltd.*, Wembley/England liefert über Siegfried Grundstoffe für folgende Industrien: Kosmetik, Farben, Lacke, Repro, Foto, Druckfarben, Druckfarbenadditive, Harze und Kunststoffe, ausserdem Wirk- und Hilfsstoffe für den Pharmabereich.

Weitere Informationen: Leserdienst 58

## Teilchengrössenanalyse Sedimentation und Siebung Auswerteverfahren mit programmierbaren Tischrechnern

### Zusammenfassung / Übersicht

Die Bedeutung der Teilchengrössenanalyse nimmt zu, die Anforderungen gehen weiter zum Fein- und Feinstbereich. Moderne Siebeinrichtungen ermöglichen heute die Korngrössenanalyse und Klassierung bis herab zu  $5\ \mu\text{m}$ . Die Sedimentation wird durch die Verwendung von Abtastvorrichtungen und den Einsatz von leicht zu handhabenden Zentrifugen wegen der kurzen Messdauer und des breiten Messbereichs wieder attraktiv.

Der rasche Fortschritt in der Entwicklung programmierbarer Tischrechner vereinfacht die Auswertung der Versuchsergebnisse, speziell beim Einsatz der Zentrifugen.

### 1. Siebung

#### 1.1 Trockensiebung

Geräte zur Trockensiebung haben die

Handsiebung weitgehend abgelöst. Plansieb-Maschinen sind vom Bewegungsablauf her mit der manuellen Siebung vergleichbar. Daraus ergibt sich eine bevorzugte Anwendung auf Arbeitsgebieten, in denen die maschinelle Siebung die Handsiebung vollständig oder teilweise verdrängt hat. Für die Siebung im Laborbereich werden Wurf-siebmaschinen aufgrund der vielseitigen Verwendungsmöglichkeit mehr und mehr eingesetzt. Die Vorteile liegen in der intensiven Siebgutbewegung und der zusätzlich möglichen Nass-Siebung. So wie die Antriebsdrehzahl einer Plansiebmaschine variabel sein sollte, muss von einem Wurf-siebgerät eine Amplitudensteuerung verlangt werden. Die Siebzeit speziell bei der Trockensiebung kann durch eine Intervallautomatik verkürzt werden, die wiederkehrend nach einigen Sekunden Betrieb die Schwingung kurzzeitig abklingen lässt, um mögliche Resonanzen der Siebe zu unterbinden.



Abb. 1: Plansiebmaschine «analysette 18» für Siebe bis 400 mm/16" Durchmesser, auch verwendbar als Schütteltisch.

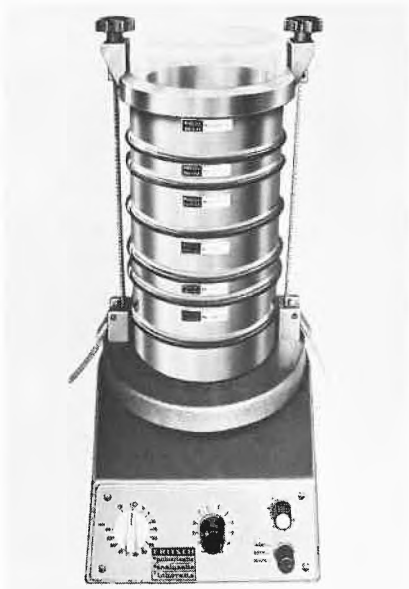


Abb. 2: Wurfsiebmaschine «analysette 3» zur Trocken- und Nass-Siebung mit Sieben bis 200 mm/8" Durchmesser, zur Siebung mit Präzisionssieben von 110 mm ø (mit Zeitschalter, Intervallautomatik, Amplitudeneinstellung und Frequenzverdopplung).

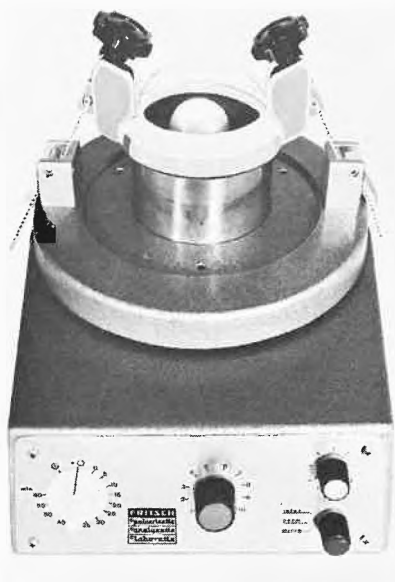


Abb. 3: Wurfsiebmaschine «analysette 3» umgerüstet als Mikromühle.

Eine spezielle Probenvorbereitung ist nicht erforderlich. Eine repräsentative Probenahme mit einem Probenteiler ist für die Trockensiebung notwendig. Vorausgesetzt, Siebdauer und Amplitude sind einstellbar, können reproduzierbare Analysen erwartet werden. Die Trockensiebung findet ihre Grenzen, wenn die Haftkräfte des Aufgabematerials durch die Siebbewegungen nicht überwunden werden können.



Abb. 4: elektromagnetischer Probenteiler «laborette 10» zum automatischen Teilen von Feststoffen. Maximale Korngrösse < 6 mm Kantenlänge, Füllvolumen 500 ml.

### 1.2 Nass-Siebung mit gewebten Sieben

Die Nass-Siebung wird vorwiegend bei der Analyse im Feinbereich angewendet. Das in einer Flüssigkeit mit Ultraschallgeräten bzw. einem Schüttler gut dispergierte Siebgut wird auf die Siebe aufgegeben und während der Trennung gut durchspült. Voraussetzung ist eine gleichmässige Verteilung der Flüssigkeit auf den Sieben, was durch einen Nass-Siebdeckel mit mehreren am Umfang angeordneten Düsen erreicht wird. Einem möglichen Rückstau der Flüssigkeit auf den unteren, feinmaschigen Sieben kann durch Verwendung eines Zwischenringes mit zusätzlichen Düsen entgegengewirkt werden.



Abb. 5: Nass-Siebkopf mit 3 Düsen, passend für Siebe mit 200 mm/8" ø in Verbindung mit der «analysette 3».

Als Gerät eignet sich eine Wurfsiebmaschine mit entsprechender Ausstattung für die Nass-Siebung. Der Messbereich wird durch die Siebgeweberstellung auf minimal 20 µm begrenzt.

**Neue Nass-Siebung schwieriger Siebgüter** (z.B. sehr feine Körnchen < 50 µm mit hohen Haftkräften, Kunststoff-Stäube, etc.)

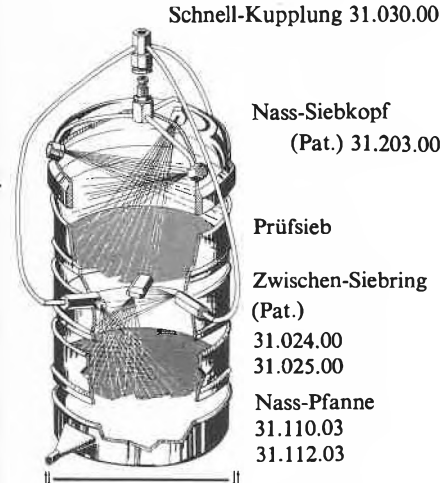


Abb. 6: Komplett Nass-Siebeinrichtung mit Siebzwehenring

### 1.3 Nass-Siebung mit Präzisions-Siebfolien

Elektrolytisch produzierte Siebfolien weisen eine wesentlich höhere Genauigkeit auf als gewebte Siebe. Die Löcher sind quadratisch und nach unten erweitert, um einem möglichen Verstopfen durch Siebgut entgegenzuwirken. Eine sinnvolle Anwendung bietet sich im Bereich von 5 µm bis 100 µm, in dem gewebte Siebe grössere Toleranzen aufweisen beziehungsweise nicht mehr gefertigt werden können. Entscheidend Einfluss auf Siebdauer und Trennschärfe hat die offene Siebfläche, die in Verbindung mit dem Siebdurchmesser die Aufgabemenge begrenzt. Kleine Siebe mit einer Transparenz von ca. 0,7% erlauben eine Einwaage von nur 100 bis 500 mg, die auf mehrere Siebe verteilt, getrocknet und zurückgewogen werden müssen. Ein Sieb mit einer Lochgrösse von 5 µm, 110 mm

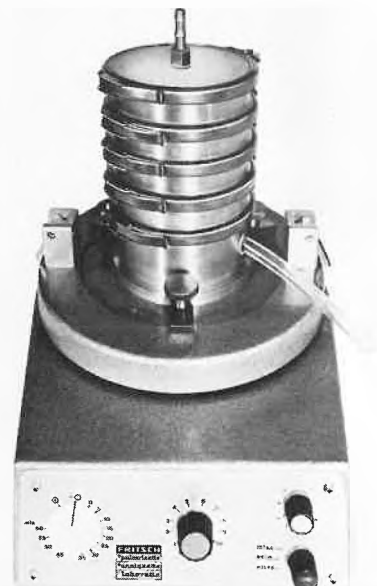


Abb. 7: Wurfsiebmaschine «analysette 3» mit aufgesetzten Mikro-Präzisionssieben

wirksamem Durchmesser und 4,3 % offener Siebfläche erlaubt eine Aufgabe von 1 bis 2 cm<sup>3</sup> (ca. 1 bis 3 g) Feststoff.

Als Siebgerät eignet sich eine Wurfsiebmaschine, die mit 6000 Schwingungen pro Minute und 0,5 mm Amplitude vibriert. Die Anwendung von Ultraschall kann zur Zerkleinerung während des Siebvorganges führen und wird daher zum universellen Einsatz der Nass-Siebung nicht empfohlen. Die Siebe werden in einer geschlossenen Flüssigkeitssäule eingesetzt, um Siebeschädigungen zu vermeiden und den Flüssigkeitsdurchlauf nicht durch Oberflächenkräfte zu beeinträchtigen. Zum schonenden Reinigen von Präzisions-Siebfolien und feinmaschigen, gewebten Sieben eignet sich ein Ultraschall-Reinigungsbad.



Abb. 8: Ultraschall-Reinigungsbad «laborette 17»

#### 1.4 Auswertung der Siebergebnisse

Die Rückstände auf den verwendeten Sieben werden durch Wägen ermittelt. Das setzt voraus, dass die bei der Nass-Siebung gefundenen Rückstände getrocknet werden. Da die Einwaage bekannt ist, können Fehler sicher abgeschätzt werden. Durch Aufsummieren der Rückstände ist die Angabe der Korngrößenverteilung als Durchgangs- bzw. Rückstandssummenkurve einfach möglich.

## 2. Sedimentation

Die Sedimentationsanalyse erfordert eine gründliche Vorbereitung der Probe. Es kann nur Material gleicher Dichte analysiert werden. Für den zu analysierenden Feststoff muss eine geeignete Flüssigkeit gefunden werden, in der er sich nicht löst, quillt, ausflockt oder anderweitig seine Korngrößencharakteristik verändert. Aus der Literatur sind für viele Feststoffe geeignete Flüssigkeiten und Peptisationsmittel bekannt. Die Löslichkeit kann z.B. mit Leitfähigkeitsmessungen, die Güte der Dispergierung mit dem Mikroskop geprüft werden. Zum Dispergieren kann ein Schütteltisch, bei vielen Materialien auch ein Ultraschallgerät verwendet werden. Die Konzentration der Suspension sollte möglichst klein gewählt werden, um gegen-

seitige Beeinflussung der Teilchen untereinander zu vermeiden. Vorwiegend im unteren Bereich des Sedimentationsgefäßes wird Flüssigkeit durch Feststoff verdrängt und bewirkt eine Aufwärtsströmung, die der Sedimentationsrichtung entgegengerichtet ist.

Die Körnung erscheint bei der Wahl höherer Konzentrationen gröber, ein Feststoffanteil von 0,5 Volumenprozent oder weniger führt zu guten Ergebnissen. Die Temperatur der Suspension sollte während der Messung konstant gehalten werden, um Strömungen zu vermeiden. Es ist daher sinnvoll, bei Raumtemperatur zu arbeiten und Wärmequellen in oder direkt neben dem Gerät anzuschließen.

#### 2.1 Sedimentation im Schwerfeld

Die Sedimentationsanalyse wurde überwiegend als Differentialmethode (inkre-



Abb. 9: Scanning-Photosedimentograph «analysette 20» mit eingebautem Schreiber, Messbereich 2 µm bis 100 µm

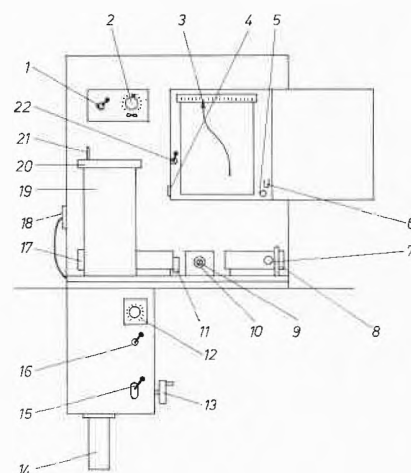


Abb. 10: Schema des Scanning-Photo-Sedimentographen

mentale Methode) durch die Sedimentationspipette nach Andreasen und als Integralmethode (kumulative Methode) durch die Sedimentationswaage bekannt. Beide Geräte beanspruchen jedoch für eine umfangreiche Analyse mehrere Stunden.

#### 2.1.1 Scanning-Photosedimentograph

«analysette 20»

Ein ebenfalls bewährtes Sedimentationsverfahren bietet der Photosedimentograph «analysette 20».

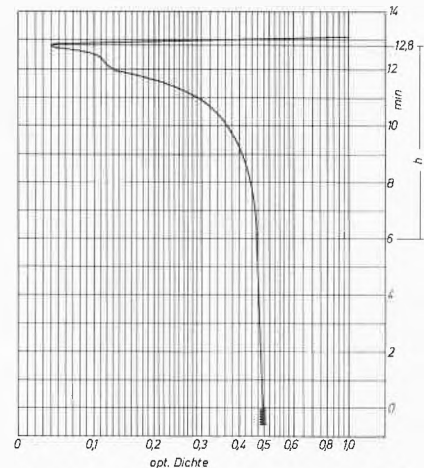


Abb. 11: Schreiberdiagramm: Optische Dichte in Abhängigkeit von Zeit und Fallhöhe

Licht einer stabilisierten Lichtquelle (9) gelangt über ein Kollektor- und Blenden-system, durch eine mit Suspension gefüllte Küvette (19) auf eine Photozelle (17) und wird von den Teilchen in der Suspension geschwächt. Zur Stabilisierung der Mess-einrichtung wird Licht der gleichen Lichtquelle über ein ähnliches optisches System, bei dem die Küvette durch eine verstellbare Blende (7) ersetzt ist, auf eine zweite Photozelle (8) geleitet. Die Differenz der beiden Photoströme wird von einem Schreiber (3) aufgezeichnet.

Ist klare Flüssigkeit in der Küvette (19), wird die Blende im Referenzweig (7) so eingestellt, dass der Schreiber keinen Aus-schlag anzeigt. Bei einer Unterbrechung des Strahlengangs im Messzweig (11) wird über ein Potentiometer (2) die Anzeige des Schreibers auf den Endwert gebracht. Die Konzentration der Suspension wird so gewählt, dass eine Anzeige von 50 bis 70 % der Skalenlänge erfolgt, was einen Anteil von weniger als 0,1 % Feststoff in der Flüssigkeit bedeutet. Die Suspension wird in der Küvette mit einem Rührer (21) durchmischt, die Sedimentation beginnt beim Beenden des Rührvorganges. Größere Teilchen sedimentieren schneller zum Gefäßboden als feinere. Damit nimmt die Lichtschwächung durch Teilchen in der Messebene ab. Nach einer vorgewählten Zeit (12) wird die Küvette gegen den Lichtstrahl abgesenkt und die Lichtschwächung bis zum Erreichen der Flüssigkeitsoberfläche aufgezeichnet.

2.1.2 Auswerteverfahren für den Photo-Sedimentographen «analysette 20»  
Für die Sedimentation in Schwerkraft gilt die Gleichung nach Stokes:

$$d = \sqrt{\frac{18 \eta}{(\rho_{fe} - \rho_{fl})} \cdot \frac{h}{t \cdot g}}$$

Darin sind

- $d$  Korngrösse
- $\eta$  Viskosität der Flüssigkeit
- $\rho_{fe}$  Dichte des Feststoffes
- $\rho_{fl}$  Dichte der Flüssigkeit
- $h$  Fallhöhe (von Flüssigkeitsoberfläche bis zur Messebene)
- $t$  Zeit
- $g$  Erdbeschleunigung

$\eta$ ,  $\rho_{fe}$ ,  $\rho_{fl}$  und  $g$  sind konstant für einen Versuch

Man kann also schreiben:

$$d = \text{konst.} \cdot \sqrt{\frac{h}{t}}$$

Aus dem Schreiberdiagramm (Abb.11) werden zu verschiedenen Zeiten die zugehörigen Korngrössen berechnet und die optischen Dichten abgelesen. Der Anfangsausschlag wird 100 % gesetzt.

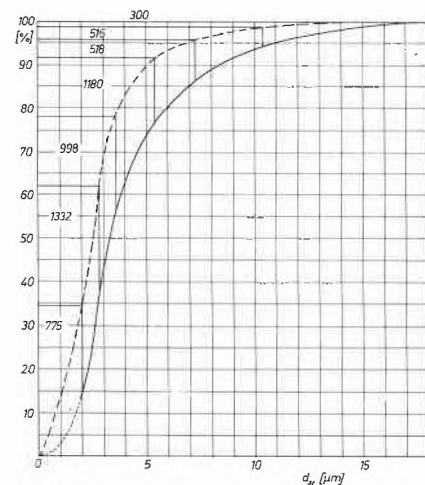


Abb. 12: Auswertung in einem Diagramm Verhältnis der optischen Dichten (unterbrochene Linie) in Abhängigkeit der Korngrösse.

Dieses Diagramm gibt prozentual die Oberfläche des Feststoffes in Abhängigkeit der Korngrösse wieder. Durch graphische Integration wird die Korngrößenverteilung (durchgehende Linie) gefunden.

Ein geübter Bearbeiter benötigt für diese Auswertung ca. 45 Minuten, wenn ein einfacher Rechner oder Rechenstab zur Verfügung steht. Wird ein programmierbarer Tischrechner eingesetzt, so kann diese Zeit auf ca. 10 Minuten verkürzt werden. Der Rechner gibt auf einem Kontrollstreifen die eingegebenen und die errechneten Werte wieder.

2.1.3 Kontrollmessungen

Bei Kontrollmessungen wird, um die Abweichung von einem festgelegten Standard qualitativ zu bestimmen, die geschriebene

Kurve mit einer oder mehreren bekannten Kurven verglichen.

Die Feststoffkonzentration in der Küvette wird so eingestellt, dass eine vorgegebene optische Dichte erreicht wird. Die maximale Fallhöhe wird auf dem gleichen Wert bei allen Messungen gehalten. Die so erzielten Kurven sind direkt vergleichbar.

2.1.4 Anwendungsgrenzen des Photo-Sedimentographen «analysette 20»

Die Anwendungsgrenze der photometrischen Messung ist durch schwankende und hohe Werte des Extinktionskoeffizienten bei kleinen Korngrössen gesetzt. Diese Erscheinung wurde durch die Gestaltung der Optik entgegengewirkt. Das parallele Licht, das die Küvette anstrahlt, wird an der Photozelle unter grossem Winkel gemessen. Materialien mit einem hohen Anteil an von Teilchen kleiner 2 µm können nur vergleichend gemessen werden.

2.2 Sedimentation im Zentrifugalfeld

Der Sedimentation im Schwerfeld sind bei 1 bis 2 µm Grenzen gesetzt. Grössere Beschleunigungen werden in der Zentrifuge erreicht und erlauben die Messung kleinster Teilchen bis herab zu 0,01 µm.

2.2.1 Pipetten-Zentrifuge «analysette 21»

Eine Möglichkeit, im Zentrifugalfeld Teilchengrössen zu analysieren, bietet die Pipetten-Zentrifuge. Zur Messung wird Suspension bekannter Konzentration in eine rotierende Messtrommel gefüllt. Zu verschiedenen Zeiten werden (gleichzeitig über 6 mitlaufende Kanülen gleicher Länge) Proben gleichen Volumens zur Konzentrationsbestimmung aus der Zentrifuge gezogen. Da das in der Zentrifuge verbliebene Suspensionsvolumen mit jeder Ziehung abnimmt, vergrössert sich der Innenradius der Flüssigkeit und nähert sich dem Messradius. Entsprechend verringert sich der Weg, den die feinsten Teilchen zum Messradius zurücklegen müssen.

Daraus ergeben sich kurze Messzeiten. 2 Drehzahlen ermöglichen die Wahl des Messbereichs. Das Messverfahren der Pipetten-Zentrifuge entspricht dem der Pipette nach Andreasen im Schwerfeld.

2.2.2 Auswertungsverfahren für die Pipetten-Zentrifuge «analysette 21»

Für die Sedimentation gilt die Gleichung nach Stokes:

$$d = \sqrt{\frac{18 \eta}{\rho_{fe} - \rho_{fl}} \cdot \frac{\ln \frac{r_i}{r_a}}{\omega^2 t}}$$

- Dabei sind
- $r_i$  Messradius
- $r_a$  Innenradius der Flüssigkeit
- $\omega$  Winkelgeschwindigkeit

Die der ersten Probennahme zugeordnete Korngrösse wird nach dieser Gleichung berechnet. Da bei jeder weiteren Probennahme der Innenradius der Flüssigkeit  $r_a$  abnimmt, müssen die zugehörigen Korngrössen durch Iteration ermittelt werden.



Abb. 13: Pipetten-Zentrifuge «analysette 21» Messbereich: 5 bis 0,05 µm

Für Zeiten im Verhältnis 2:1 liegen Tabellen vor.

Der Feststoffanteil der gezogenen Proben muss ermittelt werden. Dazu wird normalerweise die Flüssigkeit abgedampft und der getrocknete Feststoff gewogen. Je nach Anwendung kann auch photometrisch oder chemisch der Feststoffanteil ermittelt werden.

Es muss berücksichtigt werden, dass Material von einem kleinen Volumen am Innenradius in ein grösseres Volumen am Messradius sedimentiert.

Die Konzentration am Messradius wird also abnehmen, bevor die grössten Teilchen aussedimentiert sind.

Der rechnerische Aufwand dieser Auswertung wird durch eine Tabelle vorausrechner Faktoren auf ein Mindestmass reduziert. Diese Tabelle kann angewendet werden, wenn die Proben in einem zeitlichen Verhältnis von 2:1 gezogen werden, also z.B. bei 1, 2, 4, 8, 16... Minuten. Der zeitliche Aufwand für eine derartige Auswertung erfordert 10 bis 15 Minuten.

Die Auswertung mit einem programmierbaren Tischrechner erlaubt eine freie Wahl der Zeiten.

2.2.3 Anwendungsgrenzen der Pipetten-Zentrifuge «analysette 21»

Die Anwendung dieser Zentrifuge ist vergleichbar mit der Andreasen-Pipette. Es muss möglich sein, den Feststoffanteil in der Flüssigkeit zu ermitteln.

Es können Korngrössen zwischen 5 und 0,05 µm gemessen werden, bei grossem Dichteunterschied zwischen Feststoff und Flüssigkeit auch unter 0,05 µm.

3. Die Auswahl des geeigneten Geräts

In erster Linie wird die Wahl des Analysenverfahrens durch den geforderten Messbereich bestimmt. Die Siebung wird bevorzugt, wenn Messungen im Bereich oberhalb 45 µm durchgeführt werden müssen. Präzisions-Siebe mit Lochweiten bis herab zu

5  $\mu\text{m}$  erweitern diesen Bereich bei gleichem Messprinzip und bieten den Vorteil der präparativen Trennung. Schneller Zugriff zu den Analyseergebnissen, insbesondere bei der Teilchengrößenanalyse ähnlicher Substanzen im Bereich von 100 bis 2  $\mu\text{m}$ , sind mit dem Photosedimentographen möglich. Die Pipetten-Zentrifuge ist ein preisgünstiges Gerät, und erlaubt in Verbindung mit einer Pipette nach Andreasen eine ausserordentlich breite Anwendung.

Die Verwendung eines programmierbaren Tischrechners erleichtert die Arbeit und schliesst Fehlerquellen aus. Die auf Magnetkarten gespeicherten Programme werden einfach in den Rechner eingelesen. Der Rechner fragt den Anwender nach den benötigten Daten und druckt diese, wie auch nachher die errechneten Werte, auf einem Kontrollstreifen aus.

Selbstverständlich kann dieser Rechner nach kurzer Einarbeitung auch vom Anwender für andere Zwecke programmiert werden. Soll ein Programm öfter benutzt werden, kann es auf einer Magnetkarte gespeichert werden.

*Bildnachweis:* Firma Alfred Fritsch & Co., D-6580 Idar-Oberstein

Ing. (grad.) *Heinz-Joachim Otto*,  
Entwicklungsingenieur, c/o Alfred Fritsch & Co., Laborgerätebau, Hauptstrasse 542, D-6580 Idar-Oberstein 1

## Neue Firmenschriften

### Reinigung von pH- und Redox-elektroden

Im Labor kann man sie putzen und scheuern wie ein Haushaltutensil. Alles, was verschmutzende Niederschläge löst, ist gut, nur darf die zu messende Flüssigkeit nicht mit dem silberhaltigen Bezugsselektroden-Elektrolyten reagieren. Für den Betriebsmann ist das Nonplusultra die kontinuierliche Ultraschallreinigung. Aber vielleicht geht es in Ihrem Fall auch mit einer simplen Wasserdusche, welche die Elektrode von Zeit zu Zeit mit Wasser, Säure oder Lauge umspült.

Auf zehn kleinformatigen Seiten finden Sie dies und weitere nützliche Hinweise vom Praktiker für die Praxis geschrieben. Diesen schnell zu lesenden Ratgeber von Ingold erhalten Sie ganz kostenlos mit:

**Leserdienst 40**

### Mikrobiologische Wasseranalyse

Die Überwachung der Wasserqualität nimmt an Wichtigkeit ständig zu. Ob es sich um Trinkwasser, Badewasser, Wasser zur Herstellung hygienisch einwandfreier Produkte oder Abwasser handelt, überall ist die zuverlässige Qualitätskontrolle von ausschlaggebender Bedeutung.

Das neue Handbuch PB 323 RI von *Gelman* informiert eingehend über dieses Gebiet;

insbesondere werden detaillierte Instruktionen über das Verfahren mit der Membranfilter-Technik und die Bestimmungsmethoden geboten.

Interessenten erhalten die Schrift kostenlos mit

**Leserdienst 41**

### Neuer Chromatographie-Katalog von Varian

Ab sofort ist von Varian der neue 104seitige Chromatographie-Katalog Nr. 19 erhältlich.

Mit fast zweitausend Geräten und Zubehörteilen für die Gas- und Flüssigkeits-Chromatographie ist er einer der umfangreichsten Dokumentationen seiner Art und ein unentbehrlicher Helfer des Analytikers.

Ausser der Beschreibung mit Spezifikationen des breiten Lieferprogrammes an Gas-Chromatographen, Flüssigkeits-Chromatographen und Kleindatensysteme, beinhaltet der Katalog Geräte für die Probenvorbereitung, Eichung und für viele spezielle Arbeitstechniken sowie eine grosse Auswahl an Detektoren, Trennsäulen, Säulenfüllmaterialien, Ventilen, Fittings, Standardsubstanzen und Reagenzien.

Anhand vieler Beispiele wird die Anwendung der Zubehörteile und Verbrauchsmaterialien eingehend beschrieben.

Chromatographie-Katalog Nr. 19 können Sie kostenlos anfordern mit:

**Leserdienst 42**

### Ionenaustauscher auf einen Blick Faltblatt-Diagramm als Orientierungshilfe

Welcher Ionenaustauscher ist für (m)einen Anwendungsfall geeignet, oder empfiehlt der Hersteller eine andere Type?

Die Antworten auf diese Fragen gibt ein Faltblatt-Diagramm, das die Bayer AG, Leverkusen, jedem Interessierten kostenlos zustellt.

In einer übersichtlichen Auflistung stehen Anwendungsbereiche den  $\text{®Lewatit-}$  und  $\text{®Lewasorb-}$  Typen gegenüber, und durch Punkte wird die richtige Kombination, sprich die richtige Lösung für das anstehende Ionenaustausch-Problem, signalisiert.

Das Faltblatt kann angefordert werden mit:

**Leserdienst 43**

### Heizen, Kühlen, Temperieren – Umfassende neue gwK-Broschüre

Die neue gwK-Broschüre mit dem Untertitel: «Vollständige Problemlösung aus einem Haus» beschreibt auf 28 Seiten (A4) das komplette gwK-Programm. Diese Broschüre verschafft dem Anwender einen Überblick über die Möglichkeiten, vom kleinsten Einzelgerät bis zur betriebsfertigen Gesamtanlage das vielfältige Programm der gwK kennenzulernen. Bei Anlagen und Einzelaggregaten sind die technischen Daten jeweils für den Bereich angegeben, in dem Standardmaschinen nach dem Bau-

kastensystem von der gwK hergestellt werden können.

Das Unternehmen übernimmt nicht nur die Beratung, Planung und den Service, sondern berechnet auch Heizung und Kühlung von Produktionsanlagen und macht entsprechende Maschinen- bzw. Anlagen-vorschläge.

Besondere Schwerpunkte des gwK-Programms fallen in die Bereiche:

- Kunststoffverarbeitung
- Chemie
- Oberflächentechnik
- Drahtherstellung

Spezialitäten sind Wärme-Rückgewinnung, d.h. die Nutzung der freiwerdenden Produktionswärme für Heizzwecke. Auch hierüber wird ausführlich in Beispielen mit Schematas berichtet.

Die Beschreibung des Herstellungsprogramms der gwK reicht von Temperiergeräten über Heisswasseranlagen, Mehrkreistemperiergeräte für Wärmeträgeröl, Wärmeträgerölanlagen, Kompakt-Kältemaschinen, Kaltwassersätze, Wärmepumpen, Kühltürme, Wärmetauscher bis hin zu Hydrozyklonfiltern und -Anlagen.

Die Anschriften der Verkaufsbüros in der Bundesrepublik, Europa und Übersee runden das Ganze ab.

Die Broschüre kann kostenlos angefordert werden mit

**Leserdienst 44**

### Neue Broschüre «Polyglykole P 41, B 11, B 01» von Hoechst

Eine Ergänzung der seit Jahren von der Hoechst AG hergestellten Polyethylenglykole (PEG) bilden die Polyglykolreihen P 41, B 11 und B 01. Während die auf Basis statistischer Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischpolymerisate aufgebauten Polyglykole P 41 und B 11 wasserlöslich sind, können die Polyglykole B 01 als reine Polypropylenglykolderivate nicht in Wasser gelöst werden. Die genannten Polyglykole sind in einem Viskositätsbereich von 20 bis 10000  $\text{mm}^2/\text{s}$  (cSt)/50°C lieferbar und zeichnen sich durch ein hervorragendes Viskositäts-Temperaturverhalten und durch niedrige Stockpunkte aus.

Die Produkte finden zunehmende Verwendung

- als synthetische Schmiermittel in Hydraulikflüssigkeiten, schwerentflammaren Hydraulikflüssigkeiten und in Bremsflüssigkeiten
- als Getriebeschmiermittel, Hochtemperaturschmiermittel in Kunststoffkalandern, Schmiermittel für Kompressoren und Vakuumpumpen
- als Kühlmittel bei der Metallbearbeitung sowie als Härtebadzusatz
- als Textilhilfsmittel, Veresterungskomponente, Entschäumer und Trennmittel.

Die Broschüre «Polyglykole P 41, B 11, B 01, Eigenschaften und Anwendungsgebiete» enthält 36 Seiten, 14 Abbildungen und 10 Tabellen. Sie ist kostenlos erhältlich mit:

**Leserdienst 45**



# Das „Sonder“- Angebot eines Filterspezialisten:

# Heimbach-Sofort-Service

Wenn es um Problemlösungen für Entstaubung, Flüssigkeitsreinigung und Produkt-Filtration geht, darf keine Zeit verloren werden. Nutzen Sie deshalb das Heimbach-„Sonder“-Angebot: Sofort-Service. Sprechen Sie mit unseren Anwendungstechnikern über alle Fragen der industriellen Filtration.

Auf der Basis jahrelanger Erfahrung und einer Vielzahl konkreter Problemlösungen wird Heimbach auch auf Ihre Fragen die richtigen Antworten finden.

Heimbach bietet die Lösung aller Filtrationsprobleme.

## Heimbach - der Spezialist für Entstaubung, Flüssigkeitsreinigung und Produkt-Filtration



Thomas J. Heimbach GmbH & Co., Postfach 566, 5160 Düren 1  
Tel. (02421) 802-247

L 3/10

### Interessenten-Abschnitt

Wir möchten mehr über Problemlösungen in den Bereichen:

- Entstaubung
  - Flüssigkeitsreinigung
  - Produkt-Filtration
- wissen und bitten um  
 Zusendung des 16seitigen Filterbreviers  
 den Besuch Ihres Fachberaters.

Name \_\_\_\_\_  
 Abt. \_\_\_\_\_  
 Firma \_\_\_\_\_  
 Branche \_\_\_\_\_  
 Telefon \_\_\_\_\_  
 Straße \_\_\_\_\_  
 PLZ/Ort \_\_\_\_\_

### Interessenten-Abschnitt

Wir möchten mehr über Problemlösungen in den Bereichen:

- Entstaubung
  - Flüssigkeitsreinigung
  - Produkt-Filtration
- wissen und bitten um  
 Zusendung des 16seitigen Filterbreviers  
 den Besuch Ihres Fachberaters.

Name \_\_\_\_\_  
 Abt. \_\_\_\_\_  
 Firma \_\_\_\_\_  
 Branche \_\_\_\_\_  
 Telefon \_\_\_\_\_  
 Straße \_\_\_\_\_  
 PLZ/Ort \_\_\_\_\_

## Berichte, Informationen

### Verordnung über Vinylchlorid

Das Eidgenössische Gesundheitsamt verordnet, gestützt auf Artikel 450 Absatz 3 der Lebensmittelverordnung vom 26. Mai 1936:

#### Art. 1

Die Höchstkonzentration für Rückstände von Vinylchloridmonomer in Lebensmitteln wird auf 0,01 mg/kg festgesetzt.

#### Art. 2

Die analytische Methode zur Erfassung solcher Rückstände ist in den «Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene»\*, Band 66 (1975), Seiten 507-511 veröffentlicht.

#### Art. 3

Diese Verordnung tritt am 1. Oktober 1978 in Kraft.

\* Erhältlich bei der Eidgenössischen Drucksachen- und Materialzentrale, CH-3000 Bern.

### Gasleitsätze revidiert

Soeben ist die zweite revidierte Auflage der Gasleitsätze 1970 (Gasinstallationen, Aufstellung von Gasverbrauchsapparaten; Stadt- und Ferngas, Erdgas, Propan-Luft) beim SVGW (Schweizerischer Verein von Gas- und Wasserfachmännern, Grütlistrasse 44, 8027 Zürich, Telefon 01 201 56 36) erschienen. Gegenüber der ersten Auflage 1970 unterscheiden sich die revidierten Gasleitsätze dadurch, dass die Abschnitte betreffend Heizanlagen den im vergangenen Jahr erschienenen «Richtlinien für den Bau und den Betrieb von Gasfeuerungen» angepasst sind. Im weiteren sind in der neuen Ausgabe auch die SI-Einheiten berücksichtigt. Ausserdem wurden die Druckbereiche Niederdruck, Mitteldruck und Hochdruck fallengelassen, da diese Begriffe nicht klar definiert sind. An ihrer Stelle sind in den vorliegenden Leitsätzen Druckbereiche angegeben.

### Neuer Leiter des SGCI-Informationsdienstes

Seit 1. September 1978 hat Herr Dr. Yves Sohrmann die Leitung des Informationsdienstes der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie. Nach seinem Studienabschluss als Nationalökonom an der Universität Basel und einer dreijährigen Assistenzzeit an der gleichen Universität, war er während zweier Jahre im OECD-Generalsekretariat in Paris tätig. Von 1976 bis zum Herbst 1978 betätigte er sich als journalistischer und wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Gesellschaft zur Förderung der schweizerischen Wirtschaft. Er wird gerne für alle anfallenden Informationsfragen zur Verfügung stehen.

## Chemie-Wirtschaft

### Verlangsamte Entwicklung des Chemie-Aussenhandels im 1. Semester 1978

Der Aussenhandel der Schweizer Chemie verzeichnete im ersten Semester 1978 eine verlangsamte und unbefriedigende Entwicklung. Diesen Schluss liessen auch schon die statistischen Angaben für das erste Quartal 1978 zu. Während im ersten Semester des Vorjahres die Importe einen Zuwachs von 15,2% aufwiesen, und die Exporte noch um 5,2% angestiegen waren, weisen die Zuwachsraten dieses Jahr einen markanten Rückgang auf: Der Wert der importierten chemischen Erzeugnisse weist einen starken Rückgang um 6,9% auf: die Chemie-Exporte nahmen nur um 2,2% zu. In absoluten Zahlen ausgedrückt beliefen sich die Importe noch auf 2,21 Mrd. Fr. und die Exporte auf 4,35 Mrd. Fr., was zu einer Zunahme des Aktivsaldo um 13,2% auf 2,14 Mrd. Fr. führte (Vorjahr: 1,89 Mrd. Fr.).

*Importe: - 6,9%*

Im Sinne einer logischen Gliederung, einer Erhöhung der Transparenz sowie einer besseren Vergleichbarkeit mit ausländischen Statistiken erscheint seit 1. Januar 1978 der Chemie-Aussenhandel in einer veränderten Darstellung: berücksichtigt werden die Produktgruppen.

Wegen dieser Neugliederung sind die in sieben Hauptgruppen unterteilten Daten des Chemie-Aussenhandels nicht mehr direkt mit jenen der entsprechenden Vorjahresperiode vergleichbar: es betrifft insbesondere die Zahlen der Gruppen «Pharmazeutika» und «andere chemische Erzeugnisse». Die einzelnen Branchen wiesen im Verlauf des ersten Halbjahres sehr unterschiedliche Ergebnisse auf. So gingen die Farbstoffimporte um 11,7% auf 132,1 Mio. Fr. zurück. Auch die Riech- und Aromastoffe haben abgenommen, nämlich um 17,4% auf 82,3 Mio. Fr. Die ungeformten Kunststoffe haben mit 331,4 Mio. Fr. ihren Markt um 2,1% ausdehnen können. Die Importe der Pharmazeutika (diese Gruppe beinhaltet jetzt ebenfalls die pharmazeutischen Wirkstoffe) stiegen um 9,0% auf 324,9 Mio. Fr. Kosmetika und Parfümerien sowie Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel wiesen erhebliche Steigerungen um 12,9% bzw. 17,4% auf. In der Gruppe «andere chemische Erzeugnisse» sind beinahe alle Importe zurückgegangen, insbesondere die anorganischen Erzeugnisse um 3,9% auf 177,7 Mio. Fr., die organischen Erzeugnisse um 18,5% auf 650,0 Mio. Fr. (in dieser Untergruppe sind jetzt die pharmazeutischen Wirkstoffe nicht

mehr enthalten) und die fotochemischen Erzeugnisse um 9,8% auf 102,1 Mio. Fr.

*Exporte: + 2,2%*

Erhebliche Ausfuhrerlösen verzeichneten die Farbstoffe und die Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, nämlich um 7,7% auf 638,9 Mio. Fr. bzw. 9,3% auf 280,0 Mio. Fr. Die ungeformten Kunststoffe konnten ihren Vorjahreswert um 2,5% übersteigen (192,8 Mio. Fr.), während die Riech- und Aromastoffe einen leichten Rückgang um 2,9% erlitten (192,8 Mio. Fr.). Eine erhebliche Exportsteigerung verzeichneten Kosmetika und Parfümerien mit 42,2% (58,0 Mio. Fr.) sowie die Pharmazeutika, deren Exporte um 34,4% auf 1,7 Mrd. anstiegen und somit rund 40% der Schweizer Chemie-Ausfuhr bestritten (der starke Anstieg um 34,4% ist vor allem statistisch bedingt). In der Gruppe «andere chemische Erzeugnisse» ging der Export von organischen Produkten – vor allem wegen des «Verlustes» der pharmazeutischen Wirkstoffe um 29,7% auf 775,7 Mio. Fr. zurück, während die Ausfuhr von Gerbstoffen, Lacken, Farben und Kittungen um 28,3% auf 75,7 Mio. Fr. und die fotochemischen Erzeugnisse um 21,2% auf 62,8 Mio. Fr. anstiegen. Weitere Rückgänge im ersten Semester 1978 wiesen die Ausfuhr von anorganischen Erzeugnissen (- 3,8% auf 78,7 Mio. Fr.) sowie die Sprengstoffe und pyrotechnischen Waren (- 42,5% auf 5,6 Mio. Fr.) auf.

### Schweizer Arzneimittel: fast ein Zehntel der Schweizer Exportwerte

Im ersten Quartal 1978 wurden aus der Schweiz für 862 Mio. Franken Arzneimittel exportiert. Dies sind 8,6% der Schweizer Gesamtausfuhrwerte von rund 10 Milliarden Franken in diesem Zeitraum oder zwei Fünftel der Ausfuhr von chemischen Erzeugnissen (2167 Mio. Franken). Im ersten Quartal 1977 waren die Pharmazeutika-Exporte um fast 200 Mio. Franken geringer (654 Mio.) und betragen damit erst 6,5% der Schweizer Ausfuhrwerte. Die sehr grosse Zunahme (um 32%) ist zu einem guten Teil rein statistisch bedingt. In Übereinkunft mit der Eidgenössischen Oberzoll-direktion werden nämlich seit Beginn dieses Jahres die Arzneimittelwirkstoffe mit den Fertigpräparaten in der Hauptgruppe «Pharmazeutika» zusammengefasst. Die Importe von Pharmazeutika im 1. Quartal 1978 betragen lediglich 160 Mio. Franken oder 1,5% der Gesamteinfuhren (15% der Chemie-Importe). Gegenüber dem Vorjahr hat die Pharma-Einfuhr nur um 3% zugenommen.

Nach Zielregionen teilen sich die Pharma-Exportwerte im ersten Viertel des laufenden Jahres folgendermassen auf:

Europa (davon Osteuropa 3,2%)	66,1%
Asien	17,3%
Lateinamerika	6,1%
Afrika	4,8%
Nordamerika	4,5%
Australien und Ozeanien	1,2%
	100%

Bei den Arzneimittel-Importen stehen die europäischen Lieferländer mit noch grösserem Abstand an der Spitze: Von ihnen stammen 82% der Einfuhrwerte, davon 2,3% aus Osteuropa. 13% der Importwerte stammen aus Nordamerika, 2,6% aus Asien, 2% aus Lateinamerika.

*Pharmainformation*

### Heraeus-Umsatz erstmals über einer Milliarde

Im Geschäftsjahr 1977 konnte die Heraeus-Gruppe ihren (konsolidierten Welt-) Umsatz von 860 Mio DM im Vorjahr um 17,6% auf 1011 Mio DM steigern. Dabei waren die Edelmetallerlöse stärker erhöht als der fabrikatorische Umsatz (8,7%). Der Exportanteil wuchs von 44% auf 46%. Die Mitarbeiterzahl im Inland lag zum Jahresende geringfügig unter der des Vorjahres (5375 gegenüber 5386). Die Personalkosten erhöhten sich um 13,2% auf 207 Mio DM. Der Pro-Kopf-Umsatz stieg im fabrikatorischen Bereich preisbereinigt nur um 2,0%.

Vom Gesamtumsatz entfielen auf die Bereiche Metalle, Edelmetalle und Chemie 73,7%, auf die Bereiche Geräte, Labor-technik und Anlagenbau 20,9% und auf den Bereich Quarzglas 5,4%. Für Forschung und Entwicklung wurden 5% des fabrikatorischen Umsatzes aufgewendet. Schwerpunkte der technischen Innovation des Produktionsprogramms bildeten

- Entwicklung von Legierungen und Fertigungsverfahren für Präzisionssteile des elektronischen Fernsprechwahlensystems (EWS) der Deutschen Bundespost
- edelmetallsparende Legierungen
- spülmaschinenfeste Dekorgolde (Hochfeurgolde)
- Entwicklung von sonnenlichtähnlichen UV-Strahlern für klinische und kosmetische Verwendung (z. B. zur Bekämpfung der Schuppenflechte)
- optische Quarzgläser für Lichtleitfasern zur Nachrichtenübertragung
- Herstellung von Dünnschicht-Temperaturmessfühlern.

Das Geschäftsjahr 1978 begann erfreulich mit einem Anstieg des Gesamtumsatzes um 24% in den ersten fünf Monaten (im fabrikatorischen Bereich + 9%). Das Auftragspolster reicht mehr als drei Monate.

# Forschung, Wissenschaft

## Chemie in der Schweiz \*

Alfred Hartmann \*\*

Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Viele von Ihnen, die Sie heute morgen an der Eröffnungssitzung der ILMAC und des 5. schweizerischen Treffens für Chemie anwesend sind, kamen in die Mustermesse nach Basel, weil diese Veranstaltung Sie fachlich interessiert. Hier werden für Ihre technischen Fragen kompetente Antworten, moderne Lösungen sowie Anregungen für die Zukunft bereitgehalten und vorgeführt. Die Kommunikation zwischen Ausstellern und Besuchern bietet kaum Schwierigkeiten. Die Fachsprache und das Interesse für die Thematik sind vorhanden.

Weniger gut steht es, glaube ich, mit dem Verständnis unserer Bevölkerung für die Chemie und unsere chemische Industrie. Seit dem Zeitalter der Alchimie besteht gegenüber der Chemie ein grosses Misstrauen. Vielfach wird mit Chemie Gift und Gefahr assoziiert. Manche betrachten die Chemie als Gegenpol zur modernen grünen Welle.

Auf der anderen Seite weist man, vor allem in Basel, auf unsere chemische Industrie mit einem gewissen Stolz hin, und gegenüber dem Ausland wird sie oft als Paradepony hingestellt. Sie hat sicherlich – und das fühlen im Unterbewusstsein viele – wesentlich dazu beigetragen, dass Basel seit Jahren über das höchste Einkommen pro Kopf der Bevölkerung in unserem Lande verfügt.

Gross ist auch das Vertrauen unserer Behörden und breiter Kreise, dass unsere chemische Industrie nicht nur in der Lage sein werde, ihre eigenen, auf sie zukommenden Probleme zu lösen, sondern auch weiterhin wesentlich dazu beitragen werde, unsere Stadt bei der Erfüllung ihrer vielfältigen Aufgaben zu unterstützen. Obwohl die chemische Industrie für dieses Vertrauen dankbar ist, sähe sie es doch gerne, wenn ihre Tätigkeit, aber auch ihre Probleme und Schwierigkeiten einer weiteren Öffentlichkeit bekannt wären. Hierzu soll das heutige 5. schweizerische Treffen für Chemie beitragen.

Als Einleitung zur Diskussion von heute nachmittag möchte ich Ihnen in knappen 20 Minuten eine Übersicht über die Lage der schweizerischen chemischen

\* Referat gehalten am 12. September 1978 anlässlich der Eröffnung der ILMAC 78 und des 5. Schweizerischen Treffens für Chemie in Basel

\*\* Dr. Alfred Hartmann, Vizepräsident und Delegierter des Verwaltungsrates der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Grenzacherstrasse 124, CH-4002 Basel

Industrie und deren wichtigste Probleme geben, mit denen sie sich in den nächsten Jahren konfrontiert sehen wird. Unsere chemische Industrie verdankt ihre Spitzenstellung den Resultaten ihrer Forschung. Nur wenn es ihr gelingt, auch in Zukunft neue und bessere Produkte zu entdecken und zu entwickeln, wird es ihr möglich sein, weiterhin ihre führende Stellung zu behaupten. Herr Prof. Tamm wird deshalb anschliessend einen Blick auf die forschungsmässigen Möglichkeiten unserer Industrie werfen. Am Podiumsgespräch von heute nachmittag, zu welchem wir Vertreter aller interessierten Kreise eingeladen haben, sollen Lage und Probleme der chemischen Industrie in ihren vielfältigen Beziehungen zum Gemeinwesen, zu unserer Volkswirtschaft und zur Weltwirtschaft, ihre Stellung in ihrer sozialen Umgebung, wie auch die ihr von der Forschung eröffneten Möglichkeiten aufgezeigt und diskutiert werden. Damit hoffen wir, das Verständnis unserer Bevölkerung für Basels Wirtschaftsträger Nr. 1 zu verbessern.

Und nun zum Thema:

### Wo steht die schweizerische chemische Industrie heute?

Die chemische Industrie zählt in unserem Lande seit Jahrzehnten zu den Spitzenindustrien. Zwar machen die 368 chemischen Betriebe nur 3,9% aller Industriebetriebe aus, doch beschäftigen sie mit 61 000 Mitarbeitern 9% aller in der Industrie Tätigen. Die chemische Industrie gehört seit dem Weltkrieg in unserem Lande zu den wachstumsstarken Industrien. Dies geht u. a. daraus hervor, dass die Zahl der in ihr Beschäftigten, in den letzten 20 Jahren mehr als doppelt so stark gestiegen ist, wie der Durchschnitt aller Industrien. Damit hat sich der Anteil der in der chemischen Industrie Beschäftigten gegenüber allen in der Industrie Tätigen von 4,5% auf 9% verdoppelt. In der Zeit der jüngsten Rezession blieb die Beschäftigungslage bei der chemischen Industrie weit stabiler als diejenige anderer Industrien. So ist die Zahl der in ihr Beschäftigten gegenüber dem Spitzenjahr 1973 nur um knapp 4000 oder 6% zurückgegangen, während bei der Industrie gesamthaft die Zahl der Beschäftigten um 131 000 oder 16% zurückfiel.

Die chemische Industrie gehört in unserem Lande traditionell zu den wichtigen Exportindustrien und hat damit nicht unwesentlich zum Wohlstand unseres Lan-

des beigetragen. In dem im letzten November von den drei Professoren Bombach, Kleinewefers und Weber dem Bundesrat erstatteten Gutachten wird ausgeführt, dass für eine weitere Erhöhung des Volkseinkommens den Leistungen unserer Exportindustrie entscheidende Bedeutung zukommt, weil von der Binnenwirtschaft in absehbarer Zeit kein nennenswerter Beitrag zu einer weiteren Verbesserung unseres Lebensstandards erwartet werden kann. Dies gilt in einem gewissen Grade auch von der Vergangenheit. Während unser Brutto-sozialprodukt sich in den letzten zehn Jahren verdoppelt hat, haben sich die Exporte fast verdreifacht. Die Chemie war an dieser Entwicklung entscheidend beteiligt, konnte sie doch ihren Anteil an den Gesamtausfuhren leicht erhöhen.

Dagegen fällt auf – und steht auf den ersten Blick in einem gewissen Widerspruch zur Stabilität bezüglich der Beschäftigung – dass die Chemie-Ausfuhr sich seit 1975 weniger gut entwickelt hat als diejenige der übrigen Industrien. Zwar konnte die chemische Industrie den Rückschlag von 10% des Jahres 1975 im folgenden Jahre wieder auffangen, doch stagnieren seither Produktion und Export. Bei der übrigen Industrie war der Einbruch des Jahres 1975 mit 3% weit geringer, und auch seither haben sich ihre Exportzahlen besser entwickelt als diejenigen der chemischen Industrie. Das erwähnte Auseinanderklaffen zwischen Beschäftigung einerseits und Produktion und Export andererseits ist u. a. auf gewisse Verschiebungen im Exportsortiment sowie auf die Tatsache zurückzuführen, dass die chemische Industrie dank ihres hohen Grades an Automatisierung weniger arbeitsintensiv ist als andere Industrien.

Die schweizerische chemische Industrie ist eine Herstellerin von Spezialitäten. Von den von ihr benötigten Grundstoffen werden nur wenige im eigenen Lande hergestellt. Im wesentlichen werden diese aus dem Ausland importiert. Die von der schweizerischen chemischen Industrie hergestellten Produkte haben als Spezialitäten einen hohen Veredelungswert. Dies geht u. a. daraus hervor, dass mengenmässig 5 mal mehr chemische Produkte importiert als exportiert werden, dass aber der Exportwert pro Kilogramm Fr. 11.39 beträgt gegenüber nur Fr. 1.50 für importierte Chemikalien.

Dank der starken Spezialisierung hat die Schweiz in einzelnen Produktbereichen auf dem Weltmarkt eine führende Stellung inne. Obwohl die Chemieproduktion unseres Landes ca. 1% des Weltumsatzes an Chemikalien ausmacht, ist ihr Anteil in gewissen Sparten unter Einschluss der ausländischen Produktionsstätten schweizerischer Unternehmen zum Teil bedeutend. Er beträgt bei Medikamenten fast 10%, bei Farben 12%, bei Riech- und Aromastoffen fast 20%. Der Umstand, dass die schweizerische Chemie auf gewissen Gebieten über eine Spitzenstellung verfügt, ist nicht zuletzt auch ein Grund, weshalb sie in der Zeit der Rezession ihre Position auf den ausländischen Märkten gut verteidigen konnte.

Der hohe Veredelungsgrad bringt auch eine hohe Wertschöpfung mit sich. 1970 hat das BIGA eine Berechnung über die Beiträge verschiedener Wirtschaftszweige vorgenommen. Sie zeigte, dass der Wertschöpfungsanteil in der Chemie pro Beschäftigten höher ist als in fast allen übrigen Industrien unseres Landes, sogar höher als im Dienstleistungssektor, und fast doppelt so hoch wie im landesweiten Durchschnitt. Die hohe Wertschöpfung ist das Resultat eines überdurchschnittlich grossen Kapitaleinsatzes und einer intensiven Forschungs- und Entwicklungsarbeit. Die schweizerische Chemie setzt im Schnitt über 10% des Verkaufserlöses für Forschung und Entwicklung ein. Damit nimmt sie auch im Vergleich mit den chemischen Industrien anderer Länder eine Spitzenposition ein. Ähnliches gilt auch im Vergleich mit den übrigen Industrien unseres Landes. Wie noch gezeigt werden soll, hängt die Zukunft der schweizerischen chemischen Industrie weitgehend davon ab, ob sie auch künftig in der Lage sein wird, Forschung und Entwicklung im gleichen Masse wie bisher zu finanzieren, um immer wieder neue und bessere Produkte auf die Weltmärkte zu bringen.

Die Schweiz verdankt ihren Wohlstand und ihren hohen Lebensstandard den Leistungen ihrer Wirtschaft. Rund die Hälfte unserer Industrieproduktion wird exportiert. Leider müssen wir, nicht zuletzt aufgrund der demographischen Entwicklung, damit rechnen, dass die Binnenwirtschaft in absehbarer Zeit keinen nennenswerten Beitrag zu einer Verbesserung bringen kann. Erhöhten Leistungen unserer Exportindustrie kommt deshalb für eine weitere Erhöhung des Volkseinkommens entscheidende Bedeutung zu.

Nachdem die Produktion und der Export chemischer Produkte seit zwei Jahren eine stagnierende Tendenz aufweisen, stellt sich dringend die Frage nach der künftigen Entwicklung.

Sicher ist, dass weltweit beträchtliche Überkapazitäten für die Herstellung von chemischen Produkten bestehen, die nicht zuletzt während der Zeit des Booms aufgrund einer Fehleinschätzung der Zukunft aufgebaut wurden. Hiezu kommt, dass neben den Vereinigten Staaten auch andere Länder mit eigenen Rohölressourcen chemische Industrien aufgebaut haben, wie z. B. einige Länder des Ostblocks, der Iran, Algerien und Saudiarabien. Diese drängen mit ihren Produkten heute zu Preisen auf die Weltmärkte, mit denen die traditionellen Hersteller nicht konkurrieren können. Chemikalien sind im Gegensatz zu Investitionsgütern Produkte, die zum grossen Teil substituierbar sind. Wenn unsere schweizerische Chemie auch eine ausgesprochene Spezialitätenchemie ist, so gibt es doch auf den Weltmärkten genügend Konkurrenten, die gleiche oder ähnliche Produkte anbieten. Dies hat zur Folge, dass die Aufwertung des Schweizer Frankens die schweizerische Chemie unmittelbar trifft, werden doch über 90% der exportierten Produkte bei den Endkäufern in lokaler Währung, d. h. in fremden Währungen, fakturiert.

In diesem Zusammenhang stellt sich immer wieder die Standortfrage. Neben reellen Vorteilen, wie politischer Stabilität, gutem Sozialklima, hoher Produktivität und niedriger Inflationsrate, dürfen die Nachteile nicht übersehen werden.

- Unser Land verfügt praktisch über keine chemischen Rohstoffe und unsere Ausgangsmaterialien müssen weitgehend aus dem Ausland importiert werden. Durch Öl- und andere Rohstoffkartelle sind die Preise für viele Grundchemikalien derart überhöht worden, dass wir als Weiterverarbeiter gegenüber jenen wesentliche Nachteile haben. Für einige für unser Land nicht unwichtige Produkte, wie z. B. Kunstdünger, stellt sich ernsthaft die Frage, ob unser Land diese Produktion aufgeben und damit in Kauf nehmen soll, künftig von Lieferanten, wie z. B. Algerien oder Marokko, völlig abhängig zu sein.
- Die Schweiz hat gegenwärtig das höchste Lohnniveau aller Industrieländer. Damit wird es ihr kaum mehr möglich sein, arbeitsintensive Massenprodukte konkurrenzfähig zu produzieren. Wegen des hohen Lohnniveaus sind die Investitionen in neue Produktionsanlagen in der Schweiz überdies häufig höher als im Auslande.
- Die chemische Industrie ist mit ihren Prozessen, bei denen Wärme, Kälte und Druck eine grosse Rolle spielen, relativ energieintensiv. Die Energiekosten machen oft 5–10% der gesamten Herstellungskosten aus. Da wir, abgesehen von Wasser, über keine anderen eigenen Energiequellen verfügen, sind die Energiekosten bei uns tendenziell höher als in anderen Ländern.
- Immer mehr ins Gewicht fallen auch die Transportkosten. Sie betragen für Massenprodukte für überseeische Märkte, wie Nord- oder Südamerika oder den Osten, 35 bis 60 Rappen pro Kilogramm. Dabei machen die innerschweizerischen Kosten – z. B. vom Wallis nach Basel – oft 15% der gesamten Transportkosten aus und sind oftmals höher als diejenigen von Basel nach Rotterdam. Dabei darf nicht vergessen werden, dass die Transportkosten sowohl auf den importierten Grundchemikalien wie auf den Exportprodukten anfallen. Für viele Massenprodukte fallen die Transportkosten heute schon derart ins Gewicht, dass sie gegenüber ausländischen Herstellern nicht mehr kompensiert werden können. Dies hat zur Folge, dass gewisse Produkte kaum mehr in der Schweiz fabriziert werden können, sondern von ausländischen Konkurrenten übernommen werden, oder ihre Produktion von der Schweizer Firma ins Ausland verlegt werden muss. Das heisst für die Schweiz, dass wir nur noch Produkte exportieren können, die einen hohen Innovations- und Veredelungsgrad aufweisen.

Für die chemische Industrie ist dies keine neue Erscheinung. Seit Jahrzehnten ist sie gezwungen, auf Er-

reichtes zu verzichten und Neues zu schaffen. Dazu müssen aber die nötigen Mittel zur Verfügung stehen. Die Aufwertung des Schweizer Frankens in einem zunehmend wettbewerbsintensiven Markt hat die Ertragslage der schweizerischen Chemiefirmen merklich beeinträchtigt. Sie konnte durch die niedrige Teuerungsrate und durch die Verbilligung der Rohstoffe bei weitem nicht ausgeglichen werden.

In dieser Lage ist die Sicherung der wichtigen Exportmärkte eine der wichtigsten Aufgaben. Dazu gehören nicht nur eigene Vertriebsorganisationen und die für hochstehende technische Produkte unerlässlichen Dienstleistungen, wie die technische Anwendungsberatung, sondern auch eigene Fabrikationsstätten. Dies gilt insbesondere für die bedeutendsten Märkte, d. h. die grossen Industrieländer, welche unsere wichtigsten Absatzgebiete sind und bleiben werden. Keiner kann z. B. im amerikanischen Markt damit rechnen, zu einem regelmässigen und grösseren Lieferanten der dortigen Industrie zu werden, ohne im Lande über die entsprechende Organisation inkl. Produktion zu verfügen.

Die erfolgreiche Überwindung des gefährlichen Rückschlages des Jahres 1975 in der Schweiz ist weitgehend das Verdienst unserer Exportindustrie. Sie vollbrachte diese Leistung in einer Zeit, in der alle Länder zum Ausgleich der durch die Ölkrise entstandene Lücke in der Zahlungsbilanz sich ebenfalls auf den Export konzentrierten. Im Vergleich mit anderen Ländern hat die Schweiz dabei, trotz gewisser Kosten- und Währungs-nachteile, überdurchschnittlich gut abgeschnitten. Dies ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass unsere Industrie für den Export während Jahrzehnten im Ausland die notwendigen Stützpunkte aufgebaut hat. Die industriellen Auslandsinvestitionen in der Schweiz werden heute auf Fr. 50 Mia geschätzt. Unsere Exporte erreichten letztes Jahr den Rekordbetrag von Fr. 42 Mia. Bei einer groben Schätzung kann man sagen, dass die von schweizerischen Unternehmen im Ausland produzierten und verkauften Güter sowie Dienstleistungen ungefähr in der gleichen Grössenordnung liegen, wie unsere Exporte. Dies gilt vornehmlich für die chemische Industrie, deren Auslandproduktion bei den grösseren Firmen in der Grössenordnung von 65% des Gesamtumsatzes liegt. Nur dank dieser starken Verankerung in den Absatzgebieten ist es der schweizerischen chemischen Industrie möglich gewesen, die aus der Schweiz exportierten Produkte im Ausland erfolgreich abzusetzen. Nur weil sie im Ausland über wohlausgebaute und schlagkräftige eigene Vertriebsorganisationen verfügt, ist sie in der Lage, die in der Schweiz entwickelten neuen Produkte auch auf den ausländischen Märkten rasch und erfolgreich einzuführen.

Die Auslandsinvestitionen der schweizerischen Industrie, auch diejenigen der chemischen Industrie, sind in der Zeit der Rezession – wie dies im übrigen auch im Ausland oft der Fall ist – manchmal kritisch gewürdigt

worden. Verschiedentlich verbindet man damit die Vorstellung vom Export von Arbeitsplätzen. Diese Befürchtung entbehrt der Begründung, wie die Erfahrung eindrücklich gezeigt hat: Auslandsinvestitionen und Exporte bedingen sich vielmehr gegenseitig. Der Umstand, dass die Schweiz in den Industrieländern, auch in absoluten Zahlen, zu den wichtigsten Investoren gehört, weit über dem, was im Verhältnis zu anderen Ländern ihrer Grösse entsprechen würde, ist einer der entscheidenden Gründe, weshalb unsere Exportindustrie in der Rezession und trotz massiver Aufwertung des Schweizer Frankens bessere Resultate erzielt hat als viele andere. Mit ihren Auslandsinvestitionen sichert die chemische Industrie nicht zuletzt die Arbeitsplätze in unserem Lande, eine Aufgabe, die uns allen am Herzen liegt. Dies gilt auch bei der Verlegung der Fa-

brikation älterer Produkte, die keinen Patentschutz mehr geniessen, den Spezialitätencharakter verloren haben und zu Massenprodukten geworden sind. Mit der Herstellung im Ausland sichert sich die schweizerische chemische Industrie nach wie vor Kunden und Märkte, auch für die neuen Produkte, die wir hier entwickeln und herstellen.

So oder so ist die schweizerische chemische Industrie aber auf genügend hohe Erträge angewiesen, um die mit der ständigen Innovation verbundenen Kosten und Investitionen finanzieren zu können. Die Industrie strengt sich an, diese Aufgabe zu erfüllen. An unseren Behörden und der Öffentlichkeit liegt es, der Industrie die nötige Unterstützung zu geben, um durch die Schaffung günstiger Rahmenbedingungen die nicht unerheblichen Standortnachteile zu kompensieren.

## Wissenschaft Chemie – Ein Blick in die Zukunft\*

Christoph Tamm\*\*

Rektor der Universität Basel

Bevor ich mein Referat beginne, möchte ich den Organisatoren dieser Veranstaltung danken, dass sie mir die Gelegenheit geben, einige Überlegungen über das Wesen der Chemie und ihre Aufgaben in der Zukunft vorzutragen. Als Hochschuldozent und derzeitiger Rektor habe ich der Einladung gerne Folge geleistet, weil sie mir erneut Gelegenheit gibt, die Anliegen der Wissenschaft in die Öffentlichkeit zu tragen. Als Chemiker hoffe ich, mit diesem Vortrag das Verständnis für einen Bereich der Naturwissenschaften zu fördern, der in den vergangenen Jahren besonders stark in das Schussfeld der öffentlichen Kritik geraten ist. Sie erweist sich meist als ungerechtfertigt, denn es ist oft doch so – und die Chemie ist nicht ausgenommen – dass die Kritiker das, was Gegenstand ihrer Kritik ist, weder genau kennen noch verstehen. Sie beziehen ihre Informationen aus zweiter oder gar dritter Hand. Ihre Motive sind deshalb vorwiegend emotionaler Natur. Als Chemiker können wir diese Emotionen am wirksamsten durch vermehrte sachliche Information der Gesellschaft abbauen. Es ist eine Pflicht, die sowohl der Wissenschaftler wie auch der Praktiker sehr ernst zu nehmen hat.

Doch kommen wir zur Sache! Was verstehen wir unter der Wissenschaft Chemie? Welches ist ihr gegenwärtiger Stand? Welche Probleme hat sie in der Zukunft zu lösen? Im folgenden versuchen wir, auf diese Fragen näher einzugehen.

Die *Chemie* ist definiert als die Wissenschaft, die sich mit der Zusammensetzung und Struktur der Materie sowie ihrer Eigenschaften und Umwandlungen befasst. Wir beobachten Stoffveränderungen in der Natur und im Laboratorium, beschreiben und ordnen sie als makroskopische Erscheinungen der erlebten Sinnenwelt. Ein grosser Teil der chemischen Vorgänge, deren Gesetzmässigkeiten wir erkennen wollen, verlaufen aber in Dimensionen, die der unmittelbaren Beobachtung nicht zugänglich sind. Deswegen müssen oft indirekte Argumente zur Beweisführung benutzt werden. Wir deuten und formulieren alle Wahrnehmungen auf der Ebene atomarer Dimensionen und bedienen uns einer speziellen *Formelsprache*, in welche die Eigenschaften der Substanzen und die chemischen Reaktionen übersetzt werden. Abgesehen von den wenigen elementaren Stoffen, die nur gleichartige Atome enthalten, handelt es sich um Kombinationen von oft sehr vielen und verschiedenen Atomen; sie werden Moleküle genannt. Die abstrakte Formelsprache versucht heute, unsere Anschauungen über die mikroskopische, molekulare Struktur der Stoffe möglichst präzise und naturgetreu in Form von Raumstrukturen wiederzugeben. Sie ist den Chemikern ein notwendiges Hilfs-

\* Vortrag gehalten am 12. September 1978 anlässlich der Eröffnung der ILMAC 78 und des 5. Schweizerischen Treffens für Chemie in Basel

\*\* Prof. Dr. Ch. Tamm, Institut für Organische Chemie, St. Johannisring 19, CH-4056 Basel

mittel, damit sie sich in ihrer Wissenschaft kurz und einfach ausdrücken können. Diese Dualität von Erkenntnis und Ausdruck ist einer der Gründe, warum auch der gebildete Laie den Zugang zum eigentlichen Wesen der Chemie nur schwer findet. Manches Missverständnis lässt sich letzten Endes auf diesen Umstand zurückführen. Bereits der Durchmesser der Atome von 1–2 Å resp.  $10^{-8}$  cm übersteigt die Vorstellungskraft der meisten Leute. Er ist ausserordentlich klein. Jeder kleine Gebrauchsgegenstand des Alltags enthält eine gewaltig grosse Zahl von Atomen resp. Molekülen. Zur Veranschaulichung ist das von Lord Kelvin ersonnene Beispiel besonders eindrücklich: Man nehme an, dass man alle in einem Glas Wasser enthaltenen Moleküle mit einem bestimmten Zeichen markiert habe. Dann leere man das Glas in den Ozean, rühre diesen um, bis die gezeichneten Moleküle gleichmässig auf alle Meere verteilt sind. Und wenn man irgendwo ein Glas Wasser schöpfen würde, dann würde man darin ungefähr hundert der markierten Moleküle finden.

Wenn wir unter der Natur die Gesamtheit der Erscheinungen, die durch die Sinnenwelt gegeben ist, verstehen, so ist es nach Max Planck Aufgabe der wissenschaftlichen Arbeit, Ordnung und Gesetzmässigkeit in diese erlebte Sinnenwelt zu bringen. *Naturgesetze* beruhen auf der gleichartigen Wiederholung eines zeitlichen oder räumlichen Verhaltens. Sie sind eine unerbittliche Notwendigkeit, gemäss dem Prinzip «Gleiche Ursachen, gleiche Wirkung». Das Auffinden eines allgemeinen Gesetzes ist ein komplexer Prozess, der in allen exakten Naturwissenschaften prinzipiell gleich abläuft. Er geht in der Regel von einer bestimmten Erfahrung oder experimentellen Beobachtung aus, die auch in analogen Fällen zutreffen und reproduzierbar sein muss. Aus solchen Regelmässigkeiten zieht der Forscher Schlüsse, die zu neuen Hypothesen, Modellen oder Theorien führen und die anhand weiterer Experimente auf ihre Richtigkeit zu prüfen sind. Oft ergeben sich aus einfachen qualitativen Modellvorstellungen komplizierte mathematisch-physikalische Theorien. Dabei dürfen wir nicht verkennen, dass wir häufig idealisierende Vorstellungen und Definitionen benutzen müssen; denn die Aussagen und Beschreibungen experimenteller Befunde liefern in der Regel keine absoluten Werte, sondern lediglich Näherungen. Dies ist eine Einschränkung, die für jede Naturbeschreibung, gleich ob kompliziert oder einfach, zutrifft. Dennoch hat die wissenschaftliche Chemie allgemeine Konzepte und Grundprinzipien entwickelt, auf denen letztlich ihre technischen Anwendungen beruhen.

Seit jeher haben sich die Chemiker nicht nur für die tote, sondern auch für die *lebende Materie* interessiert. Dass sich die aus pflanzlichen und tierischen Organismen gewonnenen Stoffe prinzipiell nicht von den Mineralien in ihrer molekularen Struktur und Gesetzmässigkeit unterscheiden, war schon in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts klar geworden. Später hat man erkannt, dass die Lebensvorgänge zu einem guten Teil

auf einem komplexen Synergismus von chemischen Reaktionen sowie von physikalischen Strukturen und Topologien in hochorganisierten Systemen beruhen. Die Chemie ist also nicht nur mit der Physik und den Erdwissenschaften, sondern auch mit der Biologie und der Medizin eng verflochten. Sie ist eine der ältesten Wissenschaften mit dem Vorzug, weniger als andere Disziplinen widerrufbar zu sein. Würde man sich z. B. ein anderes System der Elemente vorstellen, so wäre es doch ein System.

Die Chemie hat viel früher als andere Bereiche der Naturwissenschaft den Kontakt mit der Industrie gefunden. Die Synthese des Mauveins, des ersten sog. Teerfarbstoffs, im Jahre 1856 ist ein Markstein, der diese fruchtbare Entwicklung eingeleitet hat. Die chemische Industrie in Deutschland, der Schweiz, in Frankreich, England und in den U.S.A. hat auch früh die wirtschaftliche Bedeutung der Grundlagenforschung erkannt. Akademische und industrielle Forschung sind zwar in der Methodik gleich, in der Zielsetzung aber insofern verschieden, als an den Hochschulen der Akzent auf der längerfristigen Grundlagenforschung liegt, während der Zweck der industriellen Forschung in der Gewinnung kommerziell verwertbarer Produkte liegt. Wenden wir uns nun der Frage nach dem *heutigen Stand der chemischen Forschung* zu. Da die meisten von der schweizerischen, insbesondere der Basler chemischen Industrie erzeugten Produkte organische Verbindungen sind, wollen wir die organische Chemie in den Vordergrund stellen. Wir verstehen unter ihr die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Eine schärfere Abgrenzung gegen die anorganische Chemie – sie umfasst Verbindungen sämtlicher Elemente des Periodensystems – erscheint heute wenig sinnvoll, da Überschneidungen immer häufiger werden. Ich denke z. B. an die Komplexe und metallorganischen Verbindungen, wie wir sie in vielen Katalysatoren antreffen, und vor allem auch an die Gesetzmässigkeiten der Kinetik und Thermodynamik. Letztere gelten unabhängig vom Verbindungstyp für das gesamte Gebiet der Chemie. Wenn wir die Begriffe anorganische und organische Chemie dennoch beibehalten, so hat dies eher didaktische und praktische Gründe.

Die *Forschung* in der Chemie lässt sich in vier *Problemkreise* gliedern: 1. Molekulare Struktur oder Konstitution, 2. Dynamik, 3. Synthese und 4. Analyse oder Analytik. Es ist klar, dass diese Gliederung keine absolute sein kann, da die Gebiete oft ineinander übergreifen.

Zum ersten Problemkreis: Unter der *Konstitution* oder Strukturformel einer chemischen Substanz verstehen wir die Art und Sequenz der Bindungen der Atome, die das Molekül zusammensetzen, sowie ihre gegenseitige Anordnung im Raume. Die molekulare Struktur beruht auf der klassischen Valenzlehre, die vor rund 100 Jahren konzipiert, in der Folge bestätigt und ständig verfeinert worden ist. Bis in die Zeit nach dem Zweiten

Weltkrieg standen zur Ermittlung der Konstitution eines Moleküls fast ausschliesslich chemische Methoden zur Verfügung. Sie bestanden in oft langwierigen, zeitraubenden Abbaureaktionen. Objekte der Struktur- aufklärung sind neben Syntheseprodukten vor allem pflanzliche und tierische Wirkstoffe. Ihre Moleküle gleichen der Architektur eines komplizierten Gebäudes, dessen Bausteine man früher mühsam abtragen und identifizieren musste. Aus der Natur der erhaltenen Fragmente und deren gedanklicher Rekombination konnte man auf die ursprüngliche Zusammensetzung des gespaltenen Moleküls schliessen. Fehlschlüsse aufgrund der Bildung von unerkannten Artefakten oder unerwarteten reaktiven Verhaltens waren dabei nicht immer auszuschliessen. Heute steht dem Chemiker dank den Fortschritten in der Elektronik und in der Entwicklung von Halbleitern ein ganzes Arsenal zusätzlicher physikalischer Hilfsmittel für die Struktur- aufklärung zur Verfügung. So benützen wir die Spektroskopie im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Bereich, die Massenspektrometrie, magnetische Kern- resonanz und vor allem die Beugung von Röntgen- strahlen an Kristallgittern, deren Auswertung durch Computer unterstützt wird. Die Methode der Röntgen- Diffraktion liefert uns wie eine photographische Ka- mera in oft erstaunlich kurzer Zeit ein vollständiges Bild einer molekularen Struktur. Sie hat auch den An- stoss zu einer Renaissance der anorganischen Fest- körperchemie gegeben. Die Aufklärung der Konsti- tution zahlreicher kompliziert gebauter Metallkom- plexe ist mit der Röntgen-Strukturanalyse möglich ge- worden. Chemie und Kristallographie sind sich da- durch wieder näher gekommen. Die Entwicklung von noch empfindlicheren Geräten und neuartigen Mess- verfahren dürfte kaum abgeschlossen sein. Die Kom- bination der chemischen und physikalischen Methoden ermöglicht die Untersuchung von kleinsten Substanz- mengen, wie sie oft aus biologischen Materialien an- fallen. Dies eröffnet der Forschung neue Dimensionen. Die grosse Zeitersparnis sowie die Gewinnung von neuen prinzipiellen Erkenntnissen, etwa über die Natur der chemischen Bindung und deren Energiezustände, rechtfertigen die oft hohen Anschaffungs- und Be- triebkosten solcher Geräte.

Dank der Vielfalt der neuen Methoden ist es möglich gewesen, das relativ junge Gebiet der *mikrobiellen Stoffwechselprodukte*, zu denen die Antibiotica zählen, während kürzester Zeit zu entwickeln. Die *Biotechnologie* und *Fermentationsindustrie*, die sich zuvor auf die Herstellung von Bier, Essig und einige einfache Chemi- kalien beschränkt hatte, hat einen gewaltigen Auf- schwung genommen. Die Pilzmetabolite weisen oft neuartige chemische Strukturen auf und zeigen bisher unbekannt biologische Aktivitäten, die zu medizi- nischen Anwendungen führen können. Ich denke an Substanzen, die antimikrobielle, antivirale, tumor- hemmende, neurophysiologische und immunsuppres- sive Eigenschaften besitzen.

Steigendes Interesse finden die Untersuchungen an Giftstoffen, die von Schimmelpilzen produziert werden, welche häufig Futter- und Nahrungsmittel befallen und Mycotoxicosen verursachen. Eines der bekanntesten Beispiele sind die Aflatoxine. Ende der sechziger Jahre starben in England plötzlich über 100000 Truthähne an einer unbekannt Krankheit, «Turkey X Disease» genannt. Sie liess sich auf die Verfütterung von Erd- nussmehl – in vielen Ländern ein Grundnahrungsmi- tel – welches vom Schimmelpilz *Aspergillus flavus* be- fallen war, zurückführen. Die in ihm enthaltenen Tox- ine besitzen hohe cancerogene Aktivität.

Schon lange kennt man die Giftstoffe des Knollen- blätterpilzes, welche die Leber- und Nierenzellen zer- stören und dadurch tödlich wirken. Auch vom Schim- mel befallener Käse kann nicht ungefährlich sein, wie das kürzlich in *Penicillium roqueforti* entdeckte neu- rotoxische Roquefortin zeigt.

Überblickt man die Vielfalt dieser kompliziertesten chemischen Strukturen, die oft auch durch ihre Ästhe- tik bestechen, so ist man erstaunt, zu welch ausser- ordentlichen synthetischen Leistungen selbst die nie- dersten Lebewesen befähigt sind.

In den vergangenen Jahrzehnten wurden hauptsäch- lich die Inhaltsstoffe von *höheren Pflanzen* (Alkaloide, Glykoside, Pflanzenwuchsstoffe, pflanzliche Pigmente) chemisch untersucht. Neuerdings hat sich das Inter- esse der Chemiker auch *marinen Organismen*, wie Al- gen, Korallen, Schwämmen, Mollusken und Fischen zugewandt. Bei den aus mariner Flora und Fauna tro- pischer Gewässer isolierten Stoffen sind eine Vielfalt neuartiger Strukturen aufgetreten. Da viele dieser Sub- stanzen ausgeprägte biologische Eigenschaften zeigen, sieht man in ihnen vielversprechende Möglichkeiten, neue Heilmittel zu gewinnen.

In Zukunft wird man den Stoffen, welche die Kom- munikation zwischen den Individuen einer Art ver- mitteln (Pheromone) vermehrte Aufmerksamkeit schen- ken müssen. Es sind dies besonders die Häutungs- und Juvenilhormone, Sexuallockstoffe und Abwehrstoffe von Insekten. Die Verwendung solcher Substanzen könnte den umweltbelastenden Masseneinsatz von In- sektiziden eindämmen, da sich das Sexualverhalten der Schädlinge bereits mit geringsten Mengen steuern lässt.

Wenig weiss man auch über die Chemie natürlicher Stoffe, die Reaktionen des Immunsystems herausfor- dern oder Allergien verursachen.

Die Beispiele zeigen, dass in der Natur noch unzählige interessante Wirkstoffe verborgen sind, die der Ent- deckung harren. Ihre Isolierung setzt allerdings einen einfachen biologischen Test voraus, der es dem Che- miker gestattet, die Anreicherung genau zu verfolgen. Bisher war die Rede von niedermolekularen Natur- stoffen, doch stellen sich im weiten Feld der Struktur- bestimmung der hochmolekularen Wirkstoffe (Bio- polymere) noch sehr viele ungelöste Probleme. Ich denke an die *Polysaccharide*, unter denen man im-

munologisch aktive Vertreter und die Blutgruppen-substanzen findet, ferner die *Nucleinsäuren*, *Polypeptide* und *Eiweissstoffe* (Proteine), die im Ablauf der Lebensvorgänge eine zentrale Funktion ausüben. Es würde zu weit führen, im Rahmen dieses Referats auf dieses hochinteressante Gebiet, das die Chemie, Biochemie und Molekularbiologie miteinander verbindet, näher einzutreten.

Nach der Aufklärung des Baus von Molekülen stellt sich die Frage nach deren *Dynamik* oder ihrer chemischen Reaktivität. In welcher Weise erfolgt die Kombination von Atomen zu Molekülen? Wie und warum reagieren verschiedene Moleküle miteinander? Worauf beruht die Stabilität einer chemischen Verbindung?

Die Antwort auf diese Fragen des Zusammenhangs von Struktur und Reaktivität sind nicht leicht erhältlich, da es letztlich um das Wesen der chemischen Bindung zwischen den Atomen geht. Man versucht, Ordnung in die Vielfalt der Reaktionen zu bringen und die Energiezustände und -bilanzen von Molekülen samt ihren Umsetzungen möglichst quantitativ zu erfassen. Diese Ergebnisse sowie die quantenmechanische Behandlung von Molekülen dienen theoretischen Berechnungen und lassen sich zu neuen Modellen weiterentwickeln. Sie sollten möglichst präzise Voraussagen für analoge Fälle ergeben.

Nachdem in den vergangenen Jahren hauptsächlich die Kinetik und Thermodynamik von Elementarprozessen, die auf dem thermischen Stoss zwischen den Molekülen beruhen, studiert worden sind, hat sich in jüngster Zeit die *Photochemie* stark entwickelt. Es geht hier um die Wechselwirkung von Licht mit Materie, wie wir sie von der Photosynthese im Blattgrün der Pflanze oder von Veränderungen in der Atmosphäre her kennen. Das Licht und nicht die Wärmebewegung liefert die Energie für die chemische Transformation. Die lichtinduzierten Reaktionen erlauben es, organische Verbindungen herzustellen, die mit Hilfe der konventionellen Methoden nicht zugänglich waren. Die Einführung der Lasertechnik wird den Anwendungsbe- reich erweitern, da der Laser spezifische Molekülschwingungen selektiv anregt und die abgegebenen Lichtmengen sehr hoch sind.

Von grosser Bedeutung in der technischen Chemie – beispielsweise in der Herstellung von Kunststoffen – ist die Reaktionsbeschleunigung durch *Katalysatoren*. Sie erniedrigen die Aktivierungsenergie einer Reaktion und wirken bereits in kleinsten Mengen. Ohne ihren Einsatz würden viele Reaktionen nicht innert nützlicher Frist ablaufen. Über die Wechselwirkung von Katalysator und Substrat sind wir nur mangelhaft orientiert. Die Entwicklung neuer massgeschneiderter Katalysatoren ist ein vielversprechendes Arbeitsgebiet der Zukunft.

Die *Synthese* als angewandte Dynamik gehört zu den differenziertesten und kreativsten Zweigen der Chemie. Sie hatte in den letzten zwei Jahrzehnten ausserordentliche Erfolge zu verzeichnen, indem es gelungen ist,

auch äusserst kompliziert strukturierte Moleküle aufzubauen. Insbesondere gilt dies für Naturstoffe, von denen man noch vor 20 Jahren gedacht hatte, dass ihre Synthese nur in der lebenden Zelle möglich sei. Gegenwärtig zeichnen sich drei Richtungen ab:

Erstens die Synthese *ungewöhnlicher*, nicht in der Natur vorkommender *Moleküle*, die für die Strukturchemie und das Studium der chemischen Dynamik, d.h. für die Abklärung von detaillierten Reaktionswegen, Energieverhältnissen und Stabilitäten interessant sind.

Eine zweite Richtung sucht Verbindungen mit *neuen Eigenschaften*, die dem Menschen nützlich sein könnten, herzustellen. Ich denke an Arzneistoffe mit neuen Indikationen und an Substanzen, die unsere Kenntnisse über den Zusammenhang von chemischer Struktur und biologischer Wirkung erweitern. (Um heute ein Medikament in die Praxis einführen zu können, sind etwa 10000 Verbindungen herzustellen und pharmakologisch auszuwerten!) Im weiteren erwähne ich Heilmittel für die Nutztierhaltung, die Agrochemikalien, die der Landwirtschaft als Insektizide und Herbizide dienen, die Textilfarbstoffe, Waschmittel und Detergentien, die Herstellung photographischer Schichten, die Kunststoffe wie synthetische Fasern, Leder, Kautschuk, Folien für Verpackung, Klebstoffe, Werkstoffe für die Technik, Halbleiter, Kühlflüssigkeiten, Düngemittel, Sprengstoffe, Metallegierungen, Keramik usw.

Ein drittes Ziel hat sich die synthetische Chemie in der Herstellung von *Naturstoffen* gesetzt. Hier interessieren vor allem Verbindungen, die eine ungewöhnliche Struktur besitzen oder biologische Funktionen ausüben, wie Hormone, Vitamine, Riech- und Aromastoffe, natürliche Pigmente, Antibiotica, Nucleinsäuren und Proteine.

Da uns die Natur von manchen Wirkstoffen nur sehr geringe Mengen zur Verfügung stellt, kommt ihrer synthetischen Herstellung eine besondere Bedeutung zu. Als Beispiel seien die Steroidhormone erwähnt. Es ist gelungen, durch chemische Abwandlung in ihren biologischen Aktivitäten schärfer zu differenzieren. Das Resultat sind die entzündungshemmenden Cortison-derivate und die kontrazeptiven Steroide, die in der «Pille» Verwendung finden. Die Entwicklung einer Fertilitätskontrolle auf der Basis der hormonalen Konzeption, die als eine der grössten wissenschaftlichen Erfolge unseres Jahrhunderts betrachtet wird, ist ein Schulbeispiel für die Zusammenarbeit von Naturwissenschaftlern verschiedenster Disziplinen mit den Medizinern.

Bei der Konstruktion eines kompliziert gebauten Naturstoffs tritt ein besonders schwieriges Problem auf, dessen rationale Lösung die Chemiker zur Zeit stark beschäftigt. Es hängt mit der Chiralität des Moleküls zusammen. Bei der Einführung chiraler Zentren gestaltet sich deren konfigurative Kontrolle als besonders schwierig. Während die Chemiker zahlreiche vielseitig brauchbare Methoden für die stereokontrollierte Syn-

these von starren oder konformativ wohl definierten Molekülen entwickelt haben, wird die stereochemische Kontrolle in der Synthese von azyklischen Systemen oder von solchen, deren Konformation heterogen ist, kaum beherrscht.

Da uns auch heute noch die Natur viele Stoffe billiger liefert als es die chemische Synthese *in vitro* vermag – denken Sie nur an die medizinisch häufig verwendeten Antibiotica – ist der aufwendigen Totalsynthese komplizierter Naturstoffe der Vorwurf «l'art pour l'art» nicht erspart geblieben. Auch wenn dieser Einwand zum Teil berechtigt sein mag, so sind Beobachtungen unbekannter Reaktionen, Entwicklung neuer Reagenzien sowie Entdeckung theoretischer Zusammenhänge als Gewinn zu buchen. Ein Paradebeispiel für die fruchtbare Wechselwirkung von synthetischer und theoretischer Chemie sind die Regeln über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie bei perizyklischen Reaktionen von Woodward und Hoffmann, die bei der Ausarbeitung der Totalsynthese des Vitamins B<sub>12</sub> gefunden wurden.

Die zukünftigen Aufgaben der synthetischen Chemie sind mannigfaltig, besonders im Blick auf ihre industrielle Verwendung, indem die Übertragung von Reaktionen im Labormassstab in einen Fabrikationsbetrieb nicht nur chemische sondern auch technische Probleme aufwirft. Abgekürzte, vereinfachte und sicherere Verfahren müssen entwickelt werden, um der Knappheit der Rohstoffe zu begegnen, die Bildung von Giftstoffen zu vermeiden und die Gewässer und die Atmosphäre rein zu halten.

Es verwundert nicht, dass bei der Planung einer komplizierten Totalsynthese die Frage nach dem Einsatz von *Computern* aufgetaucht ist. Lässt sich bekanntes Wissen wirkungsvoll einsetzen? Kann der Computer mit Hilfe sinnreicher Programme dem Chemiker einen Teil seiner Planungsarbeiten abnehmen? Die Meinungen der Sachverständigen gehen, wie so oft, auseinander. Nach Versuchen mit verschiedenartigen Programmen steht fest, dass sie dem Chemiker Denkansätze vermitteln, die zu manch origineller und überraschender Lösung führen. Die Ausarbeitung heuristischer Syntheseprinzipien und deren Computerisierung erfordern eine gründliche geistige Durchdringung des Problems. Heute klafft noch eine grosse Lücke zwischen dem, was benötigt und dem, was möglich ist. Planung und experimentelle Durchführung eines Synthesekonzepts liegen auf sehr verschiedenen Ebenen. Oft sind es unerwartete Beobachtungen, die zu neuen Entdeckungen führen. Die schöpferische Herausforderung der organischen Synthese beschränkt sich nicht nur auf ihre Planung. Die Chemie bleibt trotz der Möglichkeit des Computers eine experimentelle Wissenschaft, in der Ausdauer und handwerkliches Geschick den Erfolg mitbestimmen. Ob sich die Summe von individueller Erfahrung, logischem Denken und der Intuition, auf der jede intellektuelle Kreativität beruht, restlos in eine Computer-Sprache übersetzen und pro-

grammieren lässt, ist zu bezweifeln. Das Gehirn besitzt als lebendes Organ zusätzliche Eigenschaften, die eine elektronische Datenverarbeitungsmaschine nie nachahmen kann. Die Entscheidung über die Einführung der Synthesepaltung unter Beiziehung von elektronischen Rechenmaschinen erfordert jedenfalls eine sorgfältige Kosten-Nutzen-Analyse.

Damit sind die Aufgaben der synthetischen Chemie noch nicht erschöpft. Besondere, möglicherweise auch technische Bedeutung wird in Zukunft die Synthese von Polynucleotiden erlangen. Sie sind Bausteine der Nucleinsäuren oder Gene, die für die Bildung der Polypeptide und Proteine verantwortlich sind. Die synthetisch hergestellten Polynucleotid-Fragmente können nun in die Zellkerne schnell wachsender Bakterien implantiert und mit diesen vermehrt werden. Es eröffnet sich dadurch die Möglichkeit z. B. Wachstumshormone oder andere biologisch aktive Polypeptide grosstechnisch herzustellen. In ähnlicher Weise versucht man, den Stickstoff der Luft zu binden und in Ammoniak umzuwandeln. Leguminosen wie Klee, Erbsen und Bohnen besitzen an ihren Wurzeln kleine Knötchen mit Stickstoff-fixierenden Bakterien. Gelänge es, die entsprechenden Gene auf ein anderes Bakterium, das nicht zur Bindung von Stickstoff befähigt ist, zu übertragen, so könnte z. B. das Getreidewachstum vom Stickstoffdünger weitgehend unabhängig werden. Die damit verbundenen biologischen Manipulationen von Genen sind allerdings nicht ungefährlich. Die Bindung des Luftstickstoffs durch rein chemische Verfahren, etwa durch Verwendung metallorganischer Verbindungen, würde darum einen gewaltigen Fortschritt in der Verbesserung der Ernährung der Weltbevölkerung erbringen, besonders wenn man gleichzeitig einen energiesparenden Prozess fände. Übrigens ist es in den USA nach einem kürzlichen Entscheid des U.S. Court of Customs & Patent Appeals möglich geworden, neue Mikroorganismen zu patentieren und zwar auch solche, die durch rekombinierte Nucleinsäurefragmente ("recombinant DNA") produziert werden.

Mikroorganismen, wie Bakterien, Strahlenpilze und Pilze enthalten sehr aktive Enzymsysteme, d. h. Biokatalysatoren. Der Chemiker hat gelernt, sie für die chemische Umsetzung von Stoffen, die diese selber nicht produzieren, zu verwenden. Sie ermöglichen Reaktionen, die man mit gewöhnlichen chemischen Reagenzien nicht ohne weiteres durchführen kann. Ohne sie wären z. B. die entzündungshemmenden Corticosteroide wesentlich teurer und die neue Generation von wirksamen Penicillinderivaten stände nicht zur Verfügung. Kombinierte chemische und mikrobiologische Verfahren finden auch vermehrt Verwendung bei der Beseitigung von Abfällen im Bereich menschlicher Siedlungen und der Industrie, zur Reinhaltung der Umwelt, durch Abbau oder zur eventuellen Wiederverwendung (Recycling) von Abfallprodukten. Für unsere Zukunft von grösster Bedeutung könnte die mikrobiologische Energieumwandlung werden. Es geht um

die Transformation von Sonnenenergie, die in der Pflanzensubstanz gespeichert ist. Hier bietet sich insbesondere die Umwandlung von Cellulose aus Holz in proteinreiche Biomasse (Hefe und Bakterien) an. Auch die Kohlenwasserstoffe des Erdöls lassen sich mikrobiologisch in Proteine umwandeln, die als Futterzusätze Verwendung finden können. Es ist viel sinnvoller, die beschränkten Erdölvorräte der Erde für solche Zwecke und die petrochemischen Verfahren einzusetzen, die zu wertvollen Kohlenstoffhaltigen Ausgangsstoffen für chemische Synthesen führen, als für die Energieerzeugung zu verbrennen.

Der künstlichen Herstellung chemischer Verbindungen sind keine Grenzen gesetzt. Der «Chemical Abstract Service» (CAS) der American Chemical Society hat im Jahre 1976 356000 neue Substanzen registriert. 1977 waren es 365000. Das Registriersystem des CAS verfügt zur Zeit über die Information von ungefähr 4 Millionen Verbindungen. 96% von ihnen enthalten Kohlenstoff! Interessant ist die Aufteilung der Neuregistrierungen. Wir treffen 7,2% *nicht-organische* Substanzen, nämlich 3,8% Legierungen und 3,4% anorganische Stoffe (exkl. Koordinationsverbindungen und metallorganische Verbindungen) und 92,8% *organische Substanzen* an. Letztere gliedern sich in 8,5% Komplexe, 4,1% Polymere, 9,4% Naturstoffe und synthetische Isomere derselben, sowie 70,8% allgemeine organische Verbindungen. Die weitaus grösste Zahl dieser Substanzen sind Syntheseprodukte und nicht natürlicher Herkunft.

Nun noch einige wenige Bemerkungen zum vierten Themenkreis, der *Analytik*. Sie führt uns zum Ausgangspunkt unserer Betrachtungen zurück. In Zukunft wird sie im Zusammenhang mit den Umweltproblemen, besonders mit der Toxikologie, an Bedeutung gewinnen. Die Überwachung von Luft, Wasser, Futter- und Lebensmitteln verlangt die quantitative Bestimmung winziger Mengen verschiedener Stoffe. Dazu kommt die Erfassung von Spurenelementen winziger Mengen endogener Wirkstoffe und ihrer Metabolite in menschlichen und tierischen Geweben sowie von Körperflüssigkeiten etwa in einem klinischen Laboratorium. Auch die Erforschung der an den Regulationsvorgängen beteiligten Substanzen – denken wir an die Chemie des Sehens durch das Auge oder an die in den

Gehirnfunktionen beteiligten Neurotransmitter – erfordern empfindlichste Nachweismethoden. Leistungsfähige analytische Trennverfahren, wie Flüssigkeits- und Gaschromatographie, Ionenaustauscher, Dialyse, Elektrophorese, Ultrazentrifuge, stehen zur Verfügung. In der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High performance liquid chromatography/HPLC) sind gewaltige Fortschritte in Bezug auf Auflösungsvermögen und trennbaren Substanzmengen erzielt worden. Ferner begegnen wir wieder den spektralanalytischen Methoden, die wir bereits im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung erwähnt haben, neuerdings auch der Raman-Spektroskopie sowie den elektroanalytischen Methoden wie der Polarographie. Praktisch alle Verfahren der Instrumentalanalytik verwenden heute elektronische Rechenanlagen. Die Automatisierung von Serienanalysen erfordert leistungsfähige Prozessrechenanlagen. Ferner müssen Auflösungsvermögen und Handhabung vieler Geräte noch verbessert, die Anwendung im Bereich der hochmolekularen Substanzen erweitert und neue Methoden der Trennung entwickelt werden. Fortschritte in dieser Richtung sind, abgesehen von unerwarteten physikalischen Entdeckungen, besonders stark von der Technologie des Gerätebaus abhängig. Die Lasertechnik hat der analytischen Chemie neue Möglichkeiten eröffnet. Chemische Trennverfahren werden in der extraktiven Metallurgie zur Herstellung von technisch wichtigen Metallen wie Kupfer, Zink, Blei und Uran, in Zukunft mehr und mehr an die Stelle der physikalischen Methoden treten, da man auf immer ärmere Erze, mit der Zeit sogar auf gewöhnliches Gestein zurückgreifen muss. Die Ergebnisse der chemischen Forschung haben zu technischen Anwendungen geführt, die der Chemie eine zentrale Stellung in unserem heutigen Leben zuweisen. Die zivilisierte Welt ist von den Produkten der Chemie und den aus ihnen hervorgegangenen Technologien abhängig geworden. Nur Wenige von uns dürften bereit sein, auf diese Errungenschaften und den entsprechenden Lebensstandard zu verzichten. Da es kaum einen Weg zurück gibt, müssen wir unsere Kraft dafür einsetzen, die negativen Auswirkungen unserer verbesserten individuellen Lebensqualitäten zu bewältigen. Dazu brauchen wir die Hilfe der Naturwissenschaften und insbesondere die der Chemie.

# Vortragsreferate

## Chemische Gesellschaft Bern

24. Mai 1978

Dr. H. Bock (Vortragender), Dr. B. Solouki, G. Bert, T. Hirabayashi, S. Mohmand, Dr. P. Rosmus, J. Wittmann (Chemische Institute der Universität Frankfurt, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt 70)

### Was wird aus der Photoelektronen-Spektroskopie?

#### Eine Möglichkeit:

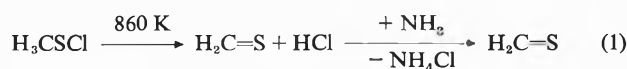
#### Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen [1, 2]

Photoelektronen-Spektren registrieren die Ionisation eines Moleküls M

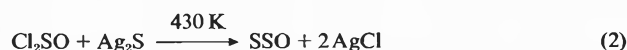


in die verschiedenartigen Zustände [3] des erzeugten Radikal-kations  $M^{\bullet\oplus}$  und stellen daher «molekulare Fingerabdrücke» dar. Die resultierenden charakteristischen Bandenmuster erlauben Teilchen M bis zu einer Grösse von etwa 20 Atomen zu identifizieren. Überlappen die PE-Spektren verschiedenartiger Moleküle nur teilweise, so dass auch in ihren Gemischen voneinander abgesetzt typische Spitzen zu erkennen sind, dann kann der Ablauf von Gasphasen-Reaktionen «visuell» verfolgt werden: Die «Fingerabdrücke» der Edukte verschwinden, die der Produkte erscheinen. Ein zeitabhängiger Intensitätsvergleich von Edukt- und Produkt-Banden ermöglicht es in vielen Fällen, den erzielten Umsatz abzuschätzen. Als weitere Vorteile einer PE-spektroskopischen Gasphasen-Analytik lassen sich anführen, dass die Messung in einem strömenden System erfolgt, dass beim Arbeitsdruck des PE-Spektrometers von etwa 0,1 mbar für eintägige Laufzeit nur rund 1 mmol Substanz benötigt wird, und dass Reaktionsbedingungen wie Temperatur oder Partialdruck der Reaktionspartner rasch und einfach zu optimieren sind.

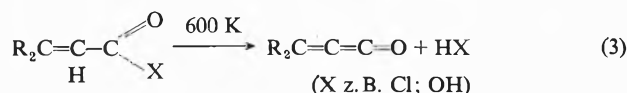
Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen mit PE-Spektrometern bewähren sich bei Nachweis und Charakterisierung instabiler Zwischenprodukte [4–8, 11], so von Thioformaldehyd [7]



oder von Dischwefelmonoxid [4]

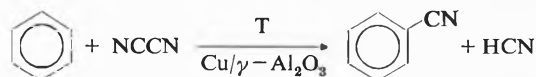


Bei langsamem Aufheizen eines Gasstromes unter PE-spektroskopischer Kontrolle lassen sich auf einfache Weise thermische Zersetzungschanäle niedrigster Temperatur aufspüren [5, 7–11], so von Acrylsäure-Derivaten [1]



Die PES-Gasanalytik ist insbesondere beim «Screening» von heterogen katalysierten Reaktionen von Vorteil: es kann jeweils eine Katalysatorfüllung pro Tag über einen Temperaturbereich

von 300 K bis 1300 K getestet und zugleich weitere Parameter wie z. B. Partialdrucke variiert werden. So gelang es, die erforderliche Reaktionstemperatur der Cu-katalysierten Cyanierung vom Benzol [12]



durch Katalysator-Optimierung von 1200 K auf 670 K zu senken. Abschliessend wird darauf hingewiesen, dass sich auch Umsetzungen im präparativen Massstab bei Drucken bis 1 bar über zwischengeschaltete Druckminderer PES-analytisch verfolgen lassen [1, 12], und dass PE-Spektrometer «on line» an Rechnern betrieben werden können. Autoreferat

Dieser Vortrag wurde am 14. Juni 1978 ebenfalls an der Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne, gehalten.

#### Literatur

- 1 Eine ausführliche Zusammenfassung findet sich in Nachr. Chem. Techn. Lab. 26 (1978), im Druck. Eine Übersicht über die literaturbekannten PES-Untersuchungen von Gasphasen-Reaktionen werden z. Zt. für die Angew. Chem. zusammengestellt. Vorläufige Mitteilungen eigener Resultate vgl. [4–12].
- 2 Vgl. hierzu auch die Vorträge: Max-Planck-Institut für Kohleforschung Mülheim/Ruhr (Dezember 1976), ICI Runcorn (März 1977), 26. IUPAC Kongress Tokyo (September 1977), Sohio Cleveland, Monsanto St. Louis sowie an den Universitäten Iowa Ames, Michigan Ann Arbor, Ohio Columbus, Pennsylvania Philadelphia, Texas Austin und Wisconsin Madison (Oktober 1977), Polnische Akademie der Wissenschaften Krakau und Warschau (April 1978).
- 3 Vgl. z. B. H. Bock: Angew. Chem. 89 (1977) 631 und dort zitierte Literatur.
- 4 H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus und R. Steudel: Angew. Chem. 85 (1973) 987.
- 5 E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus und B. Solouki: Angew. Chem. 88 (1976) 380.
- 6 B. Solouki, P. Rosmus und H. Bock: Angew. Chem. 88 (1976) 381.
- 7 B. Solouki, P. Rosmus und H. Bock; J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 6054.
- 8 H. Bock, B. Solouki, G. Bert und P. Rosmus: J. Am. Chem. Soc. 96 (1976) 1663; sowie P. Rosmus, B. Solouki und H. Bock: Chem. Phys. 22 (1977) 453.
- 9 H. Bock und S. Mohmand; Angew. Chem. 89 (1977) 105.
- 10 H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand und B. Solouki: Angew. Chem. 89 (1977) 106.
- 11 H. Bock, B. Solouki, S. Mohmand, E. Block und L. K. Revelle: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1977, 287.
- 12 H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann und H. J. Arpe: Angew. Chem. 90 (1978), im Druck.

# Praxis, Technik



## Rückblick auf die ILMAC 1978

Die Durchführung der «7. Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie» war ein Erfolg. Um zu zeigen, wie wichtig es für den Schweizerischen Chemiker-Verband ist, dass am Schluss der Veranstaltung diese Feststellung steht, sei kurz auf die Anfänge der ILMAC eingegangen.

Es ist der Initiative von Dr. Max Lüthi, Ehrenpräsident des SchV, zu verdanken, der damals die Verbandsgeschicke leitete, dass im Herbst 1959 die erste ILMAC in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel durchgeführt wurde. Immer seither zeichnete der Chemiker-Verband als Veranstalter und Dr. Max Lüthi als Präsident der ILMAC. Das Wagnis und der Arbeitsaufwand haben sich gelohnt. Die gute Zusammenarbeit mit der Leitung der Mustermesse Basel führte zu Ergebnissen, die die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes auf vielen Ebenen befruchtet haben. Es sei hier der Hoffnung Ausdruck gegeben, dass diese erfolgreiche Veranstaltung unter den gleichen Voraussetzungen weitergeführt werden kann. Dass dieses Bedürfnis besteht, ergibt sich auch aus der Begrüssungsansprache von Dr. F. Walther, Generaldirektor der Schweizer Mustermesse, anlässlich der Eröffnung der ILMAC 78. Dem Chemiker dient eine solche Ausstellung in erster Linie zur Information über neue Einrichtungen auf dem Gebiet der Laboratoriumstechnik. In einem weiteren Zusammenhang jedoch sieht Walther den Anlass mit seinem Hinweis auf die Exportförderung, auf die wir heute dringend angewiesen sind und der das Zwillingsspaar ILMAC/SURFACE ebenfalls in hohem Masse diene.

### *Ausstellung und Aussteller*

Einer Aussteller-Statistik entnehmen wird, dass sowohl die Ausstellungsfläche wie auch die Zahl der ausstellenden Lieferwerke gegenüber 1974 deutlich zugenommen hat. Nebst Ausstellern aus der Schweiz waren es aber vor allem Produkte aus der Bundesrepublik Deutschland, USA, Grossbritannien und Frankreich, die den grössten Anteil der Standfläche belegten. Es ist besonders zu vermerken, dass auch Staaten des Comecon (DDR, Ungarn) ihre Produkte zur Schau stellten. Sprach man im Jahre 1959 bei der ILMAC noch kaum von moderner elektronischer Technologie, bildet diese heute das zentrale Interesse bei der apparativen Ausrüstung im Bereich der Chemie.

Unter Berücksichtigung der raschen Entwicklung der Technik während der letzten Jahre würde man eigentlich erwarten, dass sich sowohl bei der Vorstellung echter Neuheiten wie auch beim Bedarf eine gewisse Abflachung einstellen müsste. Dass ersterem nicht so ist, bewies ein Rundgang durch die Ausstellung, dass die zweite Annahme nicht zutrifft, ergab sich aus den Äusserungen der Aussteller, die in der überwiegenden Mehrzahl mit dem Ausgang der Messe sehr zufrieden waren. Das grosse Besucherinteresse wurde hervorgehoben und widerspiegelte sich in einer deutlichen Zunahme der Geschäftstätigkeit. Es sei hier vermerkt, dass auch eine offizielle Delegation aus der Volksrepublik China die Messe besucht hat.

### *Sonderschau – Ausbildungsstätten für Chemiker in der Schweiz*

Wie schon anlässlich der 6. ILMAC 1974 wurden vom Veranstalter, dem Schweizerischen Chemiker-Verband, alle Hochschulen, Universitäten und Höhere Technische Lehranstalten die Chemiker ausbilden eingeladen, an einer Sonderschau teilzunehmen. Die Idee war, den Schulen eine Selbstdarstellung vor einem sachkundigen Publikum, vielleicht im Hinblick auf aktuelle Schwerpunkte in der Lehre, zu ermöglichen. Andererseits sollten potentielle Chemie-Studierende zum Besuch der Messe eingeladen und so Kontakte hergestellt und gezielte Werbung für den Beruf des Chemikers getrieben werden. Heute ist der Mangel an Chemie-Absolventen nicht mehr so gross wie vor vier Jahren. Trotzdem entschloss man sich, die Sonderschau in ähnlichem Rahmen wieder durchzuführen. Leider konnten sich schlussendlich nur die ETH Zürich, die Ingenieurschule beider Basel, Muttenz und die HTL Winterthur zum Mitmachen entschliessen. Trotz der durch die Veranstalter angebotenen Unterstützung für den Aufbau eines Standes haben die Mehrzahl der angesprochenen Schulen sich dann nicht zur Teilnahme entschliessen können. Dies ist sehr zu bedauern, da das Interesse für diese Sonderschau offensichtlich sehr gross war, einerseits bezüglich der gezeigten Arbeiten, andererseits aber auch um sich über die geltenden Studiengänge zu orientieren. Die Tagesschau des Schweizer Fernsehens hat denn auch in einem Filmbericht über diese Sonderschau orientiert. Es wäre sehr zu hoffen, dass anlässlich einer

nächsten ILMAC Wege gefunden werden, die Schweizerischen Chemie-Schulen umfassender vorzustellen.

#### *SURFACE 78*

Als Parallelveranstaltung zur ILMAC wurde die 5. Internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung (Surface) durchgeführt. Diese stand im Zeichen neuer Zielsetzungen und Anwendungsbereiche der Oberflächentechnik. Gegenüber der ursprünglich vorherrschenden Aufgabe, kostbare Effekte und ein dekoratives Aussehen bei Gebrauchsgütern zu erzielen, gelangte in den letzten Jahren zunehmend die Funktion einer Oberfläche in den Vordergrund der Interessen. – Dies nicht zuletzt unter dem Eindruck der Energiekrise und der Erkenntnis, dass die Rohstoffe weltweit knapp werden.

Diese Entwicklungen haben dazu geführt, dass sich die Fachgebiete beider Messen immer näher kamen, speziell im Bereich der Laboratoriumstechnik. Es lag daher auf der Hand, die ILMAC und die SURFACE eines Tages als Parallelveranstaltungen durchzuführen, ohne deswegen deren eigenständigen Charakter preisgeben zu müssen.

Die nunmehr realisierte, örtliche und zeitliche Zusammenlegung der beiden Messen mit ihren bedeutenden Berührungspunkten, brachte Ausstellern wie Besuchern erhebliche Vorteile. Sie ersparte einerseits vielen Unternehmen, deren Produkte-Angebot sowohl auf das Fachgebiet der ILMAC als auch auf dasjenige der SURFACE ausgerichtet ist, die kostspielige Beteiligung an zwei gesonderten Veranstaltungen; andererseits erlaubte sie vielen Fachleuten, den Messebesuch rationeller und kostengünstiger zu gestalten.

#### *5. Schweizerisches Treffen für Chemie*

Die im Patronatskomitee vereinigten Verbände und Fachgesellschaften haben während der Ausstellungswoche eine Reihe von Vortragstagungen zu aktuellen Themen aus dem Bereich der Chemie durchgeführt. Von allgemeinem Interesse war dabei der Eröffnungstag mit Referaten von Dr. *Alfred Hartmann*, Präsident

der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, zum Thema: «Chemie in der Schweiz» und Prof. Dr. *Christoph Tamm*, Rektor der Universität Basel, über «Wissenschaft Chemie – ein Blick in die Zukunft». Beide Vorträge sind im vorliegenden Heft von CHIMIA/Chemie-Report abgedruckt.

Das anschließende Podiumsgespräch «Die Chemie in Basels Gegenwart und Zukunft» bot Gelegenheit, die Probleme der chemischen Industrie in unserer Zeit darzulegen und damit vor ein breites Publikum zu treten. Der Nutzen dieser Art von Image-Pflege – wie man heute so schön zu sagen pflegt – indem man sich den anstehenden Fragen in offener Diskussion stellt, kann nicht hoch genug veranschlagt werden. Das Interesse an diesem Podiumsgespräch war dann auch entsprechend gross.

Folgende Fachgesellschaften haben Vortragstagungen durchgeführt:

- Schweizerische Gesellschaft für Automatik: Repräsentativfehler in der chemischen Messtechnik
- Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft
- Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie: Qualitätskontrolle in der Chemie
- Schweizerischer Chemiker-Verband: Biotechnologie: Der Reaktor – Die Instrumentierung (Tagungsleiter: Prof. Dr. *W. Richarz*, ETH Zürich)
- Vereinigung diplomierter Chemiker HTL: Erfassung der Schadstoffexpositionen von Mitarbeitern während der Arbeitszeit (Tagungsleiter: Dipl. chem. *L. Scheck*, Ciba-Geigy AG, Kaisten)

Die Referate zu den beiden letzten Tagungen (Biotechnologie und Schadstoffexpositionen) werden in CHIMIA/Chemie-Report (11/78) veröffentlicht.

#### *ILMAC 1981*

Die nächste ILMAC wird voraussichtlich in drei Jahren durchgeführt. Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes ist in der angenehmen Lage, mit seiner Planung in jeder Beziehung auf ein Konzept aufbauen zu können, das sich auch 1978 in einer erfolgreichen Veranstaltung bewährt hat. *H. S.*

## Biotechnologie – Der Reaktor, die Instrumentierung

Im Rahmen des 5. Schweizerischen Treffens für Chemie (209. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen), anlässlich der 7. Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik ILMAC 78, wurde am 14. 9. 1978 in Basel eine Tagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über Biotechnologie durchgeführt.

Die folgenden Autoreferate geben einen Teil der gehaltenen Vorträge wieder.

### Biotechnologie heute und morgen



W. Richarz\*  
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

Die Biotechnologie ist eine interdisziplinäre Wissenschaft, die den Einsatz biologischer Prozesse im Rahmen technischer Verfahren und industrieller Produktion umfasst.

Sie beinhaltet somit die anwendungsorientierte Mikrobiologie und Biochemie in enger Verbindung mit dem Chemieingenieur-Wesen und der technischen Chemie, wobei die Reaktionen biologischer Art entweder mit lebenden Zellen oder mit isolierten Enzymen durchgeführt werden.

Die Biotechnologie ging aus dem Jahrhunderte alten Gewerbe der Bierbrauerei und Weinbereitung hervor, doch haben unsere ersten berauschten Urahnen kaum daran gedacht, dass sie den Grundstein für einen neuen Industriezweig gelegt haben.

Die erste industrielle Nutzung erfuhr die Biotechnologie anfangs dieses Jahrhunderts (Gärungsprozesse zur Erzeugung von Grundchemikalien wie Äthanol, Aceton, Milchsäure) und erhielt dann neue Impulse in den 50er Jahren aus der chemischen Technologie bei der Entwicklung der industriellen Antibiotikasyntesen.

Heute bestimmt der Einfluss der im Entstehen begriffenen Eiweissindustrie ihr Bild.

Zu den Arbeitstechniken oder Verfahren gehört also die Züchtung und Isolierung lebender Zellen oder Teil-

chen davon, d.h. Zellhomogenisaten oder isolierte Enzymen.

Die lebenden Zellen sind Mikroorganismen, d.h. pflanzliche oder tierische Zellen wie Viren, Bakterien, Pilze, Hefen oder Mikroalgen.

Die Züchtung dieser Biomasse erfolgt immer mit dem Ziel, primäre oder sekundäre Stoffwechselprodukte der Zelle zu gewinnen. Die in der lebenden Zelle enthaltenen Enzyme, die auch isoliert eingesetzt werden, sind die komplexen Katalysatoren, welche die Reaktionen in die gewünschte Richtung leiten.

Wir können nun speziell bei der aeroben Fermentation (aber auch bei der anaeroben Gärung) grundsätzlich zwei Typen unterscheiden:

1. Das Fermentationsprodukt ist das Ergebnis des primären Energiestoffwechsels, z.B. als Oxidationsprodukt des primären Kohlenhydrats (Methan-Bildung, alkoholische Gärung), oder Massenzucht von Mikroorganismen zur Proteingewinnung (= Biomasse).

2. Das Fermentationsprodukt bildet sich durch Aufbau eines komplexen Moleküls in der Zelle, z.B. Bildung von Penicillin.

Zwischen diesen Haupttypen gibt es eine Reihe von Vorgängen, die nicht genau zugeteilt werden können. Immer bildet aber bei der wichtigen aeroben Fermentation der Sauerstoffnachschub und die Konstanthaltung der  $O_2$ -Konzentration das Hauptproblem. Viele publizierte Arbeiten beschäftigen sich mit diesem Fragenkomplex, da oft der  $O_2$ -Nachschub die Leistungsgrenze des Reaktors bestimmt.

Inhärent besteht hier ein Widerspruch, weil wegen der schlechten Löslichkeit von Sauerstoff eine grosse spezifische Austauschfläche durch mechanische Rührung erzeugt werden muss. Daneben sollen aber durch das Einbringen von Energie durch den Rührer die Mikroorganismen nicht zufolge zu hoher auftretender Scherkräfte zerstört werden.

Analoge Probleme haben Chemieingenieure oft bearbeitet im Falle der mit einer langsamen chemischen Reaktion gekoppelten Absorption eines gasförmigen Reaktanden.

Bekanntlich sind für den Transport des Sauerstoffs von

\* Prof. Dr. W. Richarz, Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

der Phasengrenze zum Mikroorganismus eine ganze Reihe von Widerständen zu überwinden:

- Diffusionswiderstand im Flüssigkeitsfilm an der Phasengrenze (abhängig von der Turbulenz)
- Diffusionswiderstand im Flüssigkeitsfilm um das Mikroorganismuspunkt (kaum beeinflussbar)
- Widerstand der eigentlichen Verbrauchsreaktion in der Zelle, inkl. Diffusionswiderstand durch die Zellwand usw. (abhängig von Temperatur und Konzentration)

Wie im Falle eines heterogenen katalytischen Sumpfphasen-Reaktors bestimmt der grösste Widerstand die globale Reaktionsgeschwindigkeit. Wichtig scheint vor allem ein genügender  $O_2$ -Nachschub in der Anfangsphase zu sein, da während dieser Zeit die Art der Stoffwechselvorgänge in der Zelle beeinflusst werden: d. h. der Metabolismus während der ersten Zeit beeinflusst die Produkteselektivität und das Wachstumspotential. Es bestehen aber beim Mechanismus der  $O_2$ -Übertragung noch viele ungelöste Fragen, so kann z. B. das Resultat von Messungen an Einzelblasen nicht ohne weiteres auf Blasenschwärme übertragen werden, und weitere Forschung ist auf diesem Gebiet nötig.

Fermenter wurden lange Zeit nur in Form von Rührkesseln angewendet.

Die Rührung hat, wie schon erwähnt, verschiedene, einander widersprechende Funktionen:

- gute Gasdispersion
- lange Verweilzeit der Blasen
- Feststoff in Suspension halten
- Homogenität der Betriebsbedingungen
- guter Wärmeaustausch an Wand
- keine Zerstörung der Mikroorganismen
- geringer Leistungsbedarf
- leichte Sterilisierbarkeit
- keine Schaumbildung
- gute Scale-up-Möglichkeit

Wegen dieser widersprüchlichen Funktion wurden andere Reaktortypen untersucht, wie z. B. der Schlaufenreaktor oder Kaskadenreaktor oder die Blasensäulen. Man darf, glaube ich, zu Recht behaupten, dass heute die Bedeutung der technischen Auswertung biologischer Vorgänge auf der ganzen Welt erkannt wurde.

An einem Beispiel sollen gewisse Tendenzen aufgedeckt werden:

Im Osten forderte der 25. Jahrestag der KPdSU, dass «die mikrobiologische Industrie mit erhöhtem Tempo zu entwickeln sei und die Warenproduktion, vor allem die Futtereisweissproduktion, im Zeitraum von 1976 bis 1980 um den Faktor 2 zu steigern sei.» Wie gross diese Produktion war, ist unbekannt, aber man weiss, dass in der DDR 1972 schon eine Anlage mit einer Produktion von 15000 t/a in Betrieb genommen wurde. Heute geht sie wahrscheinlich in die Hunderttausende von Jahrestonnen.

Im Westen reguliert die freie Marktwirtschaft die Produktion von Futtermitteln, aber auch hier sind steigende Trends zu verzeichnen.

Auch die Fermenter werden grösser: Mammuttermenter mit Strahlleiteinbauten mit einem Inhalt von 450 m<sup>3</sup> werden eingesetzt, um auf Saccharose Futterhefe zu züchten.

Wird eine Hefe vom Typ der *Candida* in einem Substrat gezüchtet, das als Hauptrohstoff ein Erdöldestillat von der Art des Dieseltreibstoffes enthält, so kann eine Ausnützung der n-Alkane im Erdöl bis zu 95% erreicht werden. Dabei lassen sich die Zusammensetzung des Nährmediums und die Betriebsbedingungen so wählen, dass der Hefestamm stabil und widerstandsfähig ist gegenüber Infektionen durch fremde Mikroflora. Somit kann die Fermentation unter nicht-sterilen Bedingungen und mit hohen Durchflussraten von 0,2 bis 0,3 h<sup>-1</sup> durchgeführt werden. Die theoretischen Grundlagen des Mischens des dabei auftretenden Vierphasengemisches sind noch nicht völlig erarbeitet (wässrige Phase, Öl, Gas, Feststoff Hefe). Ein Produkt mit einem Eiweissgehalt von 60–65% kann nach extraktiver Reinigung erhalten werden.

Heute schätzt man, dass jährlich weltweit über 250000 Tonnen SCP (Single Cell Proteins) auf Substraten hergestellt werden, die anderweitig nicht oder nur schwer verwertbar sind (Holzschliff, Sulfitablauge, Melasse, Molke, Rohölfractionen). 1972 glaubte *E. A. Humphry* am 4. Internationalen Fermentation Symposium in Kijoto noch, dass bis 1980 weltweit jährlich 60 Mio. Tonnen Proteine zur Ernährung der Menschheit gebraucht würden.

Mit 250000 t/a deckt die Biotechnologie vorläufig nur einen kleinen Anteil davon. Ein weites Feld ist noch offen, aber auch ein weiter Weg zu beschreiten.

Ähnliche Rückstände sind auch noch auf anderen Gebieten der Biotechnologie, z. B. der enzymatischen Hydrolyse von Cellulosematerial, zu finden. Die Produktionstechnik für die Enzyme ist noch ungenügend und die Ausbeute zu gering. Viele native Celluloseformen sind zudem der Verzuckerung durch enzymatischen Angriff nicht zugänglich. Forschung und Entwicklung auf den Gebieten verbesserter Aufschlussverfahren sowie der Technik der Wiedergewinnung und des Wiedergebrauchs der Enzyme sowie einer Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit ist somit vonnöten.

Ein Trend zeigt sich in der Verwendung freier Enzyme. Mit der Immobilisierung von Enzymen und der Permeabilisierung und Fixierung von Zellen wird aber die Technologie und vor allem die Wiederverwendung grundlegend geändert.

Die Immobilisierung beruht auf einer adsorptiven oder kovalenten Bindung der Enzyme an hochmolekulare Träger oder ihr Einschluss in Gele. Widerspruch: Es fehlen Methoden zur Gewinnung schwer zugänglicher Enzyme, die leichtzugänglichen sind so billig, dass sich das Immobilisieren nicht lohnt!

Das Permeabilisieren der Zellen durch Behandlung mit organischen Lösungsmitteln strebt eine durchlässigere Zellwand an, ohne dass der Metabolismus geändert würde. Dadurch verlieren sie ihre Fähigkeit sich zu vermehren, die Umsetzungsgeschwindigkeit wird aber erhöht.

Es liegen zur Zeit aber noch wenig Erfahrungen vor. Daneben werden biotechnologische Prozesse für ganz neue Verfahren ausprobiert und in Zukunft vielleicht auch eingesetzt. Ich will nur drei davon erwähnen:

1. Die biotechnologische Entfernung von Silizium aus silikathaltigem Bauxit durch «Auslaugen» mit einem Schleimbakterium. Eine Weiterentwicklung in Richtung der Aufarbeitung metallarmer Erze drängt sich nämlich auf: Die Weltvorräte an hochwertigem, d.h. «ökonomischem» Bauxit (das sind etwa 15% der totalen Weltreserve), werden in den nächsten 20 Jahren vermutlich aufgebraucht sein. Andererseits gibt es nicht-bauxitische, aluminiumärmere Erze (weniger als 30%

$Al_2O_3$ ) im Überfluss in allen Industrieländern, und es stellt sich nur das Problem des billigen Aufschlusses.

2. In ähnlicher Richtung geht die zweite neue Anwendungsmethode der Biotechnologie.

Weltweit wird an der bioextraktiven Auslaugung von Metallen, z.B. Blei, Nickel, Kupfer oder Uran aus niederwertigen Erzen, Abfallstoffen oder wässrigen Lösungen gearbeitet (z.B. mit *Thiobacillus Ferroxidans*).

Und ein drittes und letztes Beispiel:

3. Amerikanischen Wissenschaftern soll durch Genmanipulation ein grosser Wurf gelungen sein. Aus dem medizinischen Forschungszentrum «City of Hope» in Kalifornien wird berichtet, dass erstmals durch Einpflanzen künstlicher Gene Kolibakterien dazugebracht wurden, menschliches Insulin zu produzieren. Damit könnten grössere Mengen Insulin hergestellt werden als aus den Bauchspeicheldrüsen geschlachteter Schweine und Rinder, d.h. Insulin würde billiger und besser zugänglich.

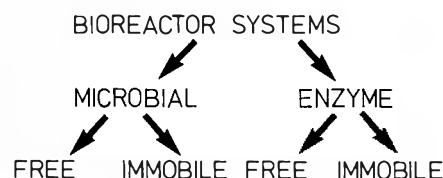
## Bioreactor Technology



Irving J. Dunn \*  
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

Bioreactor technology is an extremely broad field and comparative in scope to chemical reactor technology. Indeed a number of books have been written which cover various aspects of the subject [1-7]. Therefore the discussion will be limited to areas of fermentor technology which have been the subject of research within the Technisch-Chemisches Labor at the ETH during the last five years. As chemical engineers our research emphasis is on physical rather than biological and biochemical aspects, but as the examples will show many important problems in bioreactor technology can be solved with this approach. As shown in Fig. 1, biological reactors can be subdivided according to the nature of the biological material, either microorganisms or pure enzymes. Each of these materials can be applied in a free or immobile form. Thus, for example a conventional fermentation will involve microorganisms in a free form and hence the designation MF. Cellulose

can be converted to glucose using a free enzyme (EF). Fig. 1 lists other examples of industrial bioreactor systems.



### EXAMPLES

FERMENTER	(MF)
ACTIVATED SLUDGE	(MF)
TRICKLING FILTER	(MI)
VINEGAR	(MI)
L-AMINO ACIDS	(MI)
CELLULOSE → GLUCOSE	(EF)
LACTOSE → GLUCOSE	(EI)
STARCH → SUGAR	(EI)

Fig. 1: Classification of bioreactor systems based on the use of free and immobile whole cells or enzymes.

Most fermentations of industrial interest are aerobic and require the continual supply of oxygen to maintain their growth. Fig. 2 illustrates various types of equipment that are used to achieve the necessary gas-liquid contact for the oxygen transfer process. Tanks with spargers and stirrers are common, as are surface aerators on biological waste water treatment plants. Not so common in the fermentation industries but well known for gas-liquid contacting in the chemical processing industries are the bubble column and the horizontal pipe reactors.

\* PD Dr. Irving J. Dunn, Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

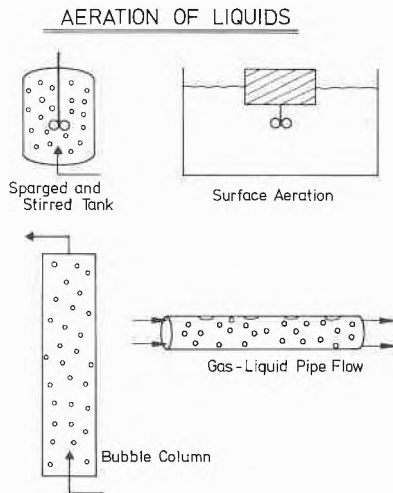


Fig. 2: Types of gas-liquid phase contacting devices.

OXYGEN TRANSFER RATES

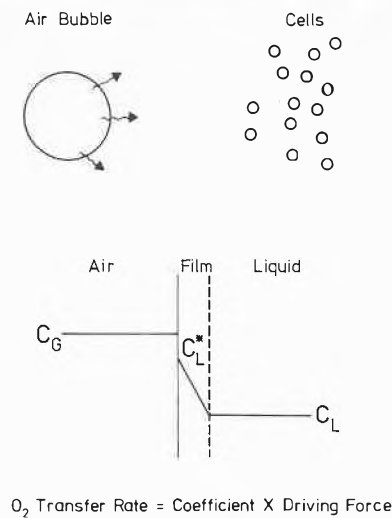


Fig. 3: Fundamentals of oxygen transfer in a gas-liquid phase reactor.

The principles of gas-liquid mass transfer are briefly summarized in Fig. 3. Oxygen from dispersed air bubbles crosses the interface and diffuses into the bulk liquid. The local mass transfer rate can be quantitatively described as being equal to a concentration difference driving force multiplied by the mass transfer coefficient. The mass transfer coefficient,  $K_L a$ , contains the specific interfacial area which can be greatly influenced by the means of dispersion, the power supplied, and the interfacial properties. Because of the importance of  $K_L a$  in bioreactor design, it is necessary that methods be established with which different reactor and stirrer designs can be compared. Several projects in the TCL have been concerned with this problem and for example the dynamic gassing-in method has been improved to the point where it is more exact and

easier to perform [8]. In this method the dissolved oxygen concentration is followed with an electrode as it changes from an oxygen free to an oxygen saturated condition. Several dynamic processes (gas, liquid and electrode) contribute to the measured response curve. Each can be measured and mathematically described. Fortunately the final result of the mathematical model is extremely easy to use as shown in Fig. 4. The area above response curve is equal to the sum of the individual time constants as shown in the equation. The gas residence time,  $\tau_G$ , is given by the gas holdup and flowrate, and the response time of the electrode,  $\tau_E$ , can be independently measured as can  $\tau_F$  which is the liquid film contribution; this leaves  $K_L a$  as the unknown to be calculated.

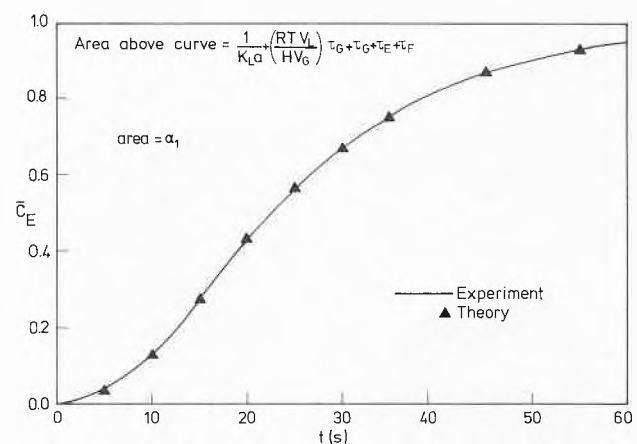


Fig. 4: Calculation of  $K_L a$  from the electrode response curve from a gassing-in experiment.

Oxygen uptake rates are directly related to the biological activity and can be measured with an oxygen balance on the gas or liquid phase. Conventionally, gas analysis and flow rate measurement provide enough information to calculate the oxygen uptake rate of a biological culture. It has been found that a dynamic oxygen electrode can be used effectively, especially when the rates are too low for accurate gas analysis, as is the case with the activated sludge water treatment process. An instrument has been built which automatically and intermittently draws a sample into the electrode chamber where the decreasing oxygen concentration is registered on a recorder. This measurement technique has been employed in a study of the dynamics of an activated sludge system where the response of the reactor to changes in feed rate and concentration were determined [9]. Also important to this work was a continuous measurement of the dissolved organic carbon (TOC). Fig. 5 shows the measured TOC and specific oxygen uptake ( $Q_{O_2}$ ) response curves for square wave disturbances in the concentration and flow rate of the feed stream. Although existing TOC instruments would be difficult to use outside the laboratory it is felt that oxygen uptake data could be routinely taken on water treatment plants.

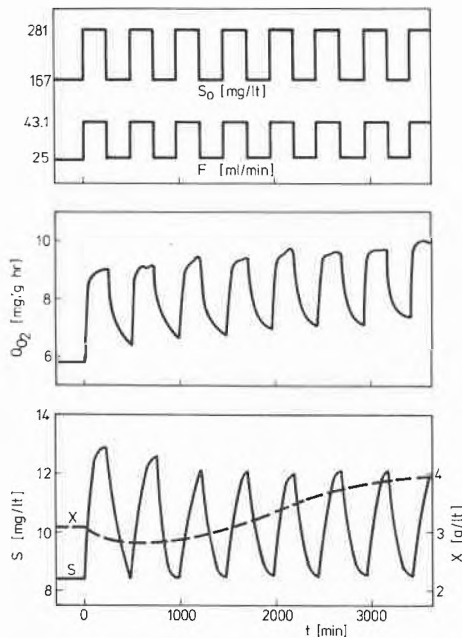


Fig. 5: Dynamic response of an activated sludge reactor to changes in feed concentration ( $S_0$ ) and flow rate ( $F$ ). The measured variables are TOC ( $S$ ), specific oxygen uptake rate ( $Q_{O_2}$ ) and biomass concentration ( $X$ ).

Reactors whose height to diameter ratio is large, e.g. bubble columns and horizontal tubular reactors, offer an alternative to the stirred tank for contacting air with an aerobic culture. Two such bioreactors, a tubular loop and a stirred bubble column, are currently under investigation. Unlike the stirred tank, significant variations of the oxygen concentration within these reactors can be expected and their design must reflect this fact [10]. Thus, it is necessary to take the axial mixing characteristics of the two phase flow and the mass transfer coefficient into account in order to model a tubular or bubble column fermenter. Such a model,

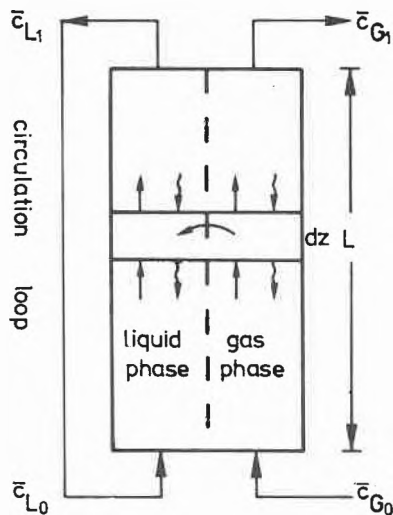


Fig. 6: Schematic drawing of the physical model which describes the axial dispersion and the oxygen transfer in a column fermenter.

schematically shown in Fig. 6, has been employed to investigate the influence of hydrostatic pressure in a tall reactor [11]. It was found that for a column of 10 m height the pressure influence on the oxygen solubility and gas velocity will cause a 20 percent higher average dissolved oxygen concentration (Fig. 7). For columns lower than 10 m the simpler model without pressure effects can be used. This mathematical description can be used in columns to calculate the  $K_L a$  parameter from measured steady state oxygen concentration profiles, providing that all other parameters have been independently measured.

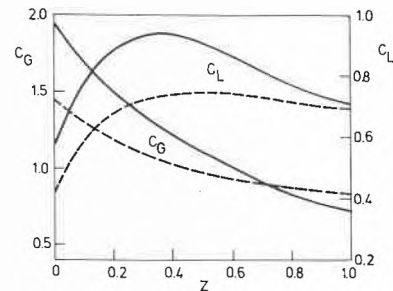


Fig. 7: Results of computer simulations which show gas and liquid phase oxygen concentration profiles as a function of position in a 10 m bubble column. The correct model (—) includes the effect of hydrostatic pressure and is compared to a simplified model (-----).

### Computer-Controlled Yeast Production

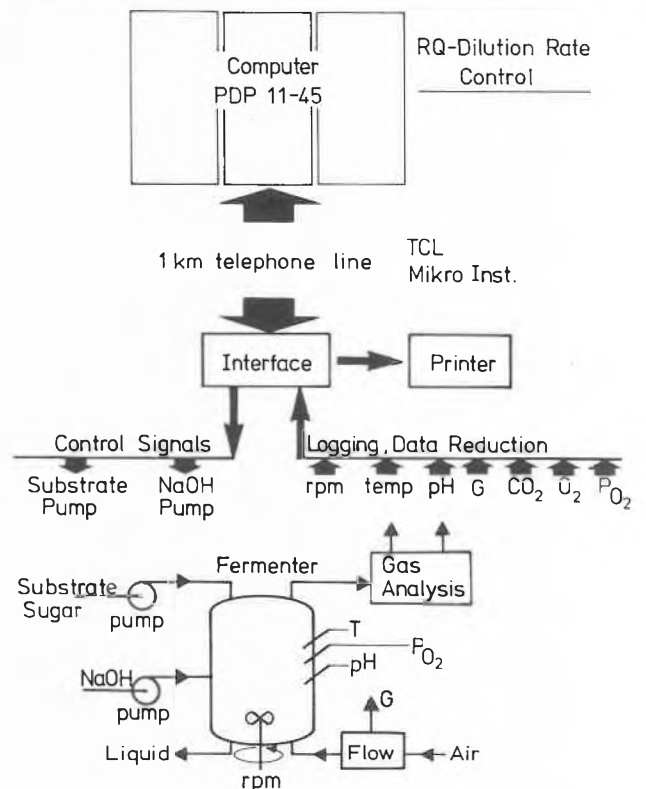


Fig. 8: A highly instrumented fermenter is shown coupled to a large process computer for the purpose of testing an RQ based control system.

The analysis of the reactor gas phase be made for  $O_2$ ,  $CO_2$ , and volatile organic compounds, and is essentially the only practical means to monitor the progress of a fermentation. For the Baker's Yeast process the ratio of  $CO_2$  production and  $O_2$  uptake rates, called the respiration quotient,  $RQ$ , is a meaningful way to control the feed rate of sugar to the reactor. It is known that this particular yeast reacts to excess glucose by wastefully producing ethanol and  $CO_2$  instead of biomass, and that under these conditions  $RQ$  exceeds a value of 1.0. Thus the respiration quotient provides a basis for automatic reactor control. This was investigated as part of a project whose goal was to gain experience in the coupling of a process computer with a fermenter [12]. The fermenter-computer-system is schematically illustrated in Fig. 8. The control procedure was not completely successful because of biological hysteresis effects caused by the measurement sampling time and the delayed control action. Fig. 9 shows a successful run during which the computer increases the feed rate,  $D$ , until  $RQ$  exceeds a value slightly over 1.0.

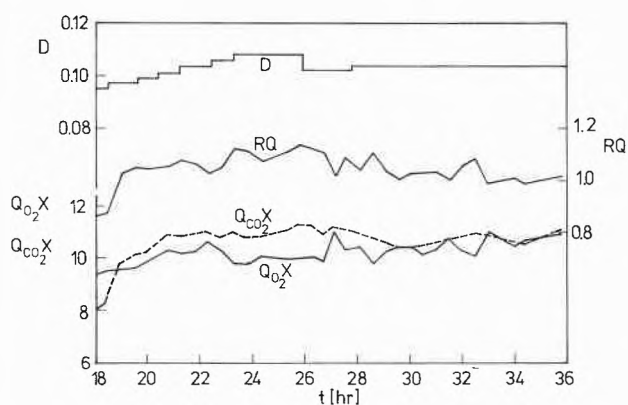


Fig. 9: Direct digital control of the sugar feed rate ( $D$ ) in a Baker's Yeast process based on the on-line computer calculations of the respiration quotient ( $RQ$ ) from the oxygen uptake rates ( $Q_{O_2}X$ ) and carbon dioxide evolution rates ( $Q_{CO_2}X$ ).

Most fermentations are run as a batch process and relatively few are completely continuous. Semi-continuous processes have evolved from the original batch operation for many antibiotics and for baker's yeast. This type of operation is illustrated in Fig. 10 and consists of filling and emptying the reactor repeatedly. Little theoretical work had been published on the fundamentals of semi-continuous or fed batch fermentation until recently [13]. In Fig. 11 the nature of a cyclic fed batch bioreactor system is shown from a computer simulation, and from this result it is possible to calculate the biomass productivity and to compare it to the equivalent constant volume chemostat as shown in Fig. 12. It has been possible to prove that a chemostat will always have the highest productivities and that for systems whose kinetics exhibit inhibition a fed batch will be better than a cyclic batch.

An application of cyclic batch fermentation is found in

## Types of Cyclic Operation

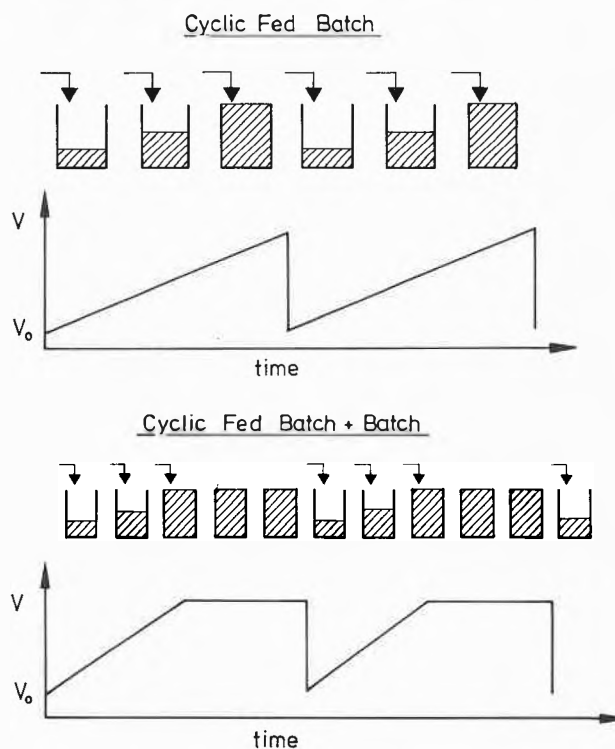


Fig. 10: Cyclic fed batch operation showing slow feeding and rapid draw-off phases. The effect of variable reactor volume must be included in the process model.

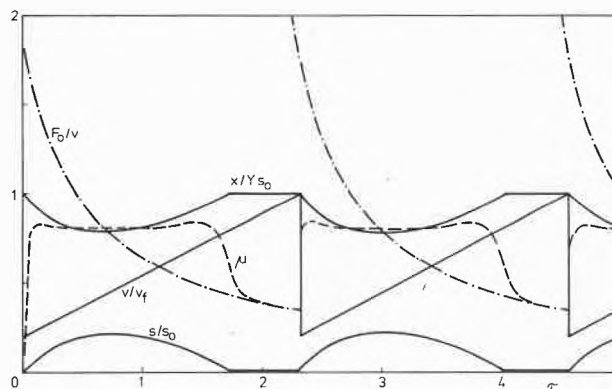


Fig. 11: Simulation results for a cyclic fed batch operation. During each reproducible cycle the variables, dilution rate ( $F_0/V$ ), specific growth rate ( $\mu$ ), volume ( $V$ ), biomass concentration ( $X$ ) and substrate concentration ( $S$ ) change with time ( $\tau$ ).

wastewater treatment where a substrate is to be reduced to a very low concentration level. In this situation a continuous tank reactor would not operate efficiently because of the low substrate concentration. Cyclic batch reactor operation is kinetically more efficient and a comparison of the substrate removal rates of a continuous tank (CFST), a cyclic fed batch (CFB) and a cyclic batch (CB) is shown in Fig. 13. Using laboratory batch data for phenol treatment as an example it is shown in Fig. 14 how the design flow rate and the emptied fraction can be graphically calculated.

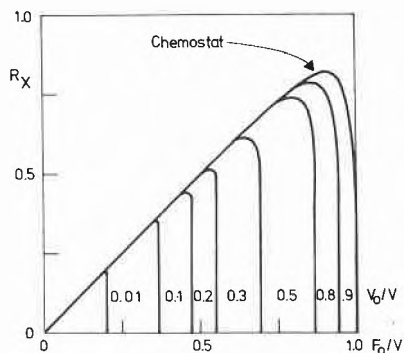


Fig. 12. Biomass production rates ( $R_X$ ) vary with dilution rate ( $F_0/V$ ) for a variable volume cyclic fed batch system. Here the results are shown for different draw off volume ratios ( $V_0/V$ ) and compared to the constant volume chemostat.

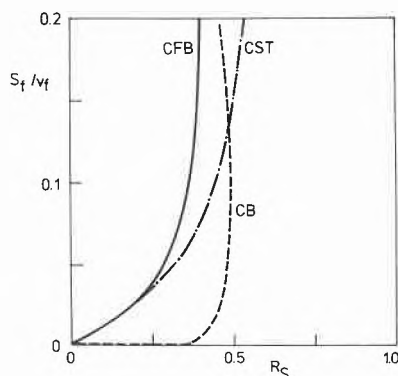


Fig. 13: Substrate uptake rates ( $R_S$ ) depend greatly on the mode of reactor operation. Here the uptake rate for a cyclic batch (CB) system is shown to be a much greater than a cyclic fed batch (CFB) or a chemostat (CST) when the residual concentration ( $S_f/V_f$ ) is to be low.

In this example the effluent concentration is 10 ppm and the cyclic batch reactor volume would be 6.5 times smaller than the required continuous tank volume [14].

It is hoped that the above examples will help to define the area of bioreactor technology and will assist in putting the role of the chemical engineer in this interdisciplinary field into proper perspective.

#### References

- 1 S. Aiba, A. E. Humphrey and N. F. Millis: "Biochemical Engineering" 2nd edition, Academic Press, 1973.
- 2 J. E. Bailey and D. F. Ollis: "Biochemical Engineering Fundamentals", McGraw-Hill, 1977.
- 3 D. Perlman, Ed.: "Annual Reports on Fermentation Processes", Academic Press, 1977.
- 4 B. Atkinson: "Biochemical Reactors", Pion Ltd., 1974.
- 5 S. J. Pirt: "Principles of Microbe and Cell Cultivation", Blackwell, 1975.
- 6 "Biotechnologie", Band 81, Dechema, 1977.
- 7 "Handbook of Enzyme Technology", A. Wiseman, Ed., Horwood, 1975.
- 8 N. D. P. Dang, D. A. Karrer and I. J. Dunn: "Oxygen Transfer Coefficients by Dynamic Model Moment Analysis", Biotechnol. and Bioeng. 19 (1977) 853.
- 9 R. Mona, I. J. Dunn and J. R. Bourne: "Activated Sludge Process Dynamics with Continuous TOC and Oxygen Uptake Measurements", submitted to Biotechnol. Bioeng.
- 10 H. Ziegler, D. Meister, I. J. Dunn, H. W. Blanch and T. W. F. Russell: "The Tubular Loop Fermenter: Oxygen Transfer, Growth Kinetics and Design", Biotechnol., Bioeng. 19 (1977) 507.
- 11 S. Shioya, N. D. P. Dang and I. J. Dunn: "Bubble Column Fermenter Modelling: A Comparison for Pressure Effects", Chem. Eng. Sci., 33 (1978) 1025.
- 12 R. Spruytenburg, I. J. Dunn and J. R. Bourne: "Computer Control of Glucose Feed to a Continuous Aerobic Culture of Sacch. cer. Using the Respiratory Quotient", 2nd Int. Symp. on Computer Appl. in Ferment. Philadelphia 1977, to be published in Biotechnol. Bioeng.
- 13 I. J. Dunn, S. Shioya and R. Keller: "Analysis of Fed Batch Fermentation Processes", Presented Henniker N.H. Biochem. Eng. Symp. 1978, To be published in Annals New York Acad. Sci.
- 14 S. Shioya and I. J. Dunn: "Cyclic Batch Biological Waste Treatment", Paper submitted to Water Research.

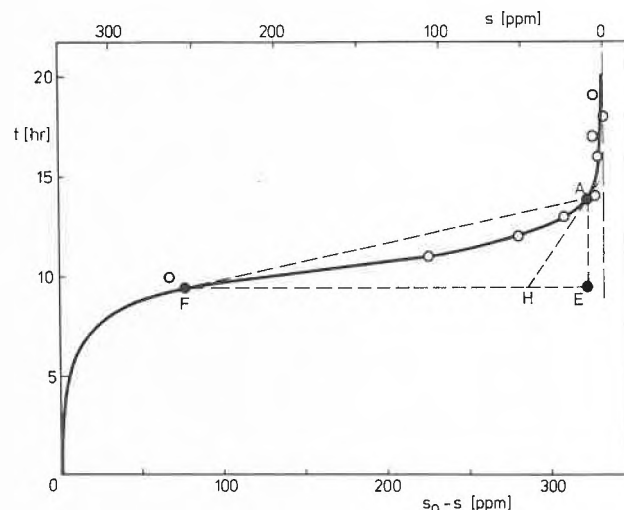


Fig. 14: Using the batch kinetic curve (data points,  $\circ$ ) the cyclic batch reactor for phenol treatment is designed. For an effluent of 10 ppm and a feed concentration of 350 ppm the optimal volume ratio is given by  $\overline{EH}/\overline{EF}$ . The cyclic batch reactor will be 6.5 times smaller than the corresponding continuous flow reactor tank.

## Die Laser-Mikrosonden-Massen-Analyse – ein neues Verfahren für die biologische Forschung

R. Wechsung\*, Leybold-Heraeus, Köln

Die Laser-Mikrosonde LAMMA-500 stellt ein neuartiges Analysengerät dar. Es umfasst ein Laser-Mikroskop, das zum einen die Betrachtung der zu analysierenden Probe bei höchster optischer Auflösung und zum anderen die gezielte Anregung durch einen Laserimpuls mit einer lateralen Auflösung kleiner  $1\ \mu\text{m}$  gestattet. Die hierbei aus einem Probenvolumen der Grössenordnung von  $10^{-13}\ \text{cm}^3$  gebildeten positiven und negativen Ionen werden in einem Flugzeit-Massenspektrometer mit hoher Empfindlichkeit analysiert. Je Anregungsimpuls ist die Registrierung eines kompletten Massenspektrums mit einer Massenauflösung von 500 möglich.

Meist liegen die Proben in der Form von Folien oder Dünnschnitten zwischen  $0,1$  und  $2\ \mu\text{m}$  Dicke vor, die bei der Laseranregung gezielt perforiert werden. Die entstandenen Lochdurchmesser von  $1\ \mu\text{m}$  und darunter charakterisieren die Auflösung von LAMMA-500. Im Falle zu dicker Proben kann die Anregung im streifenförmigen Laserlicht erfolgen.

Die Nachweismöglichkeit von LAMMA-500 überstreicht alle Elemente des Periodensystems; die Nachweisgrenzen liegen für viele Elemente im sub-ppm-Bereich und erreichen bei einem Anregungsvolumen von  $10^{-13}\ \text{g}$  somit die Grössenordnung von  $10^{-20}\ \text{g}$ . Die Nachweiswahrscheinlichkeiten der elektropositiven Elemente (Ionisierungsenergien unter  $8,0\ \text{eV}$ ) variieren um höchstens eine Grössenordnung und werden durch unterschiedliche chemische Umgebung wenig beeinflusst. Die elektronegativen Elemente werden mit hoher Nachweiswahrscheinlichkeit im negativen Ionenpektrum registriert. An Serien homogener dotierter Eponproben wurde für eine Reihe von Metallen ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Signalhöhe über einen Bereich von vier Dekaden gefunden. Somit besteht die Möglichkeit der semi-quantitativen, in vielen Fällen über die Verwendung von Eichstandards auch die Möglichkeit der absoluten quantitativen Analyse. Davon unabhängig ist auch die Methode der stabilen Isotopenverdünnung für die quantitative Analyse anwendbar.

Die ursprüngliche Zielsetzung dieser Methode ist die qualitative Elementanalyse histologischer Dünnschnitte in der biologischen und medizinischen Forschung. Es werden Beispiele hierfür, unter anderem die

Aufnahme eines Konzentrationsprofils in biologischem Weich- und Hartmaterial, gegeben.

Daneben ergeben sich Anwendungen von LAMMA-500 in der Materialanalyse. Von besonderem Vorteil ist die Möglichkeit der Analyse von elektrisch leitenden und nichtleitenden Proben ohne spezielle Präparation; das Material kann transparent und opak sein. Es wird gezeigt, dass ausser dem Spurelementnachweis die hohe Reproduzierbarkeit der Laser-Pyrolyse-Ionisation technischer Polymere die Charakterisierung anhand von Fingerprintspektren erlaubt.

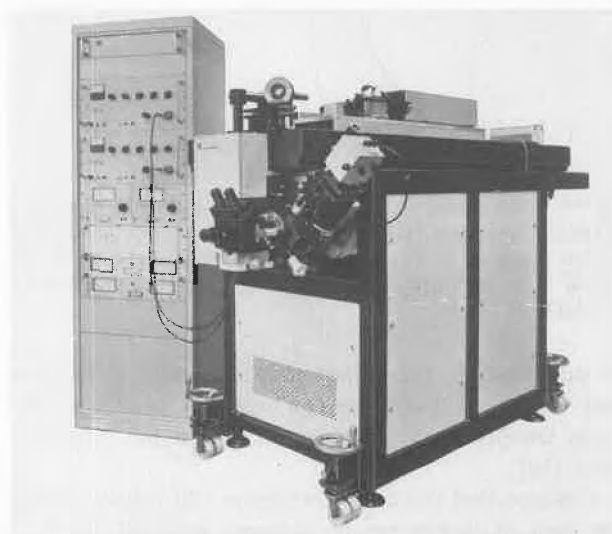


Abb. 1: L-A-M-M-A 500, Laser-Mikrosonden-Massen-Analysator.

Bei bestimmten Verbindungsklassen führt die Analyse mit LAMMA-500 zur Aufnahme linienarmer strukturspezifischer positiver und negativer Massenspektren. Oft erscheinen Molekülionen oder Quasimolekülionen der untersuchten Verbindungen (metallorganischer Komplex, quartäre Ammoniumverbindung, Carbon- und Sulfonsäuren) als Basispeak. Der chemische Charakter der Verbindung bleibt beim Laseranregungsprozess weitgehend erhalten. In einem Beispiel ist die Massenanalyse bis in den Bereich der Masse 1000 durchgeführt. Der Anwendungsbereich von LAMMA-500 kann somit auch in die Mikrobereichsanalyse organischer Verbindungen ausgedehnt werden.

Autoreferat

\* R. Wechsung, p. A. Leybold-Heraeus AG, Postfach, CH-8057 Zürich

## Alterung von pH-Elektroden in der Fermentation

H. Bühler\*, Dr. W. Ingold AG, Urdorf

Das bekannte Altern von pH-Elektroden zeigt sich in den folgenden Änderungen:

1. Zunahme des Glaselektrodenwiderstandes
2. Zunahme der Ansprechzeit
3. Abnahme der Steilheit
4. Verschiebung des Nullpunktes

Das Altern ist ein kontinuierlicher Vorgang. Es ist aus diesem Grunde schwierig, die Lebensdauer von pH-Elektroden anzugeben. Der Zeitpunkt des Elektrodenwechsels richtet sich weitgehend nach den Anforderungen des Verwenders. Es ist aber erwiesen, dass hohe Temperaturen und gewisse Messlösungen das Altern von pH-Elektroden beschleunigen.

### Alterung der Glaselektrode

Jede Glasmembran einer pH-Elektrode reagiert mit Wasser unter Bildung einer Quellschicht oder Gelschicht. Aufbau und Zusammensetzung der Quellschicht bestimmen Ansprechzeit, Steilheit und Alkalifehler von Glaselektroden. Die Quellschicht ist daher von zentraler Bedeutung für die Funktionsweise und Alterung der Glaselektrode. Die Veränderung der Quellschichtdicke und Struktur führt zu den bekannten Alterungsphänomenen der Glaselektrode.

Die Zunahme des elektrischen Widerstandes und der Ansprechzeit ist bei Fermentationen ohne grosse Bedeutung. Eine grosse Ansprechzeit kann aber bei der Eichung zu kleinen Fehlern führen, wenn das Gleichgewicht nicht abgewartet wird.

Die Abnahme der Steilheit ist in neutralen und sauren Lösungen vernachlässigbar klein. In basischen Lösungen hingegen nimmt die Steilheit durch die Alterung ab, wobei Glaselektroden mit dem kleinsten Alkalifehler auch die geringsten Steilheitsänderungen zeigen (s. Tabelle 1).

Tabelle 1

	Steilheit (pH 7 : pH 9.2)	
	Anfangswerte	nach 60 Stunden/120°C
LoT Glas	98.4%	89.7%
Standardglas	98.1%	94.0%
U Glas	98.4%	95.9%
HA Glas	98.4%	98.3%

Die Nullpunktverschiebung bei Glaselektroden basiert auf einer Strukturänderung der inneren Quellschicht, die zu einer Zunahme der Asymmetriespannung führt. Im weiteren wird durch die Hydrolyse des Glases der pH-Wert des Innenpuffers verändert. Durch die Entwicklung neuer Innenpuffer konnte die Null-

punktverschiebung vermindert werden (s. Tabelle 2).

Tabelle 2

Standardglas	Nullpunktverschiebung nach 2000 h/95°C
Standardinnenpuffer	130 mV
Neuer Innenpuffer	10 mV

### Alterung der Bezugslektrode

Die Bezugslektroden altern im Prinzip nicht. Hingegen kann eine unsachgemässe Behandlung oder Verwendung der Bezugslektrode ihre Lebensdauer stark verkürzen. Diese indirekten Alterungsprozesse sind oft der Hauptgrund für ungenaue pH-Werte bei Fermentationen:

Eine korrekte Druckkompensation der Bezugslektrode ist äusserst wichtig, um jegliches Eindringen von Messgut durch das Diaphragma zu verhindern. Andernfalls verschiebt sich die Spannung der Bezugslektrode.

Die Erdschleife kann zu einer vollständigen Reduktion der Bezugslektrode führen. Um dies zu verhindern, muss der elektrische Widerstand zwischen Bezugslektrode und Erde mindestens 10 MOhm betragen. Das Kabel ist durchlässig für Wasserdampf, was zu internen Korrosionen führt. Dadurch verschiebt sich die Spannung der Bezugslektrode beträchtlich. Bei Sterilisationen im Autoklaven müssen pH-Elektroden mit einem sterilisierbaren Steckkopf verwendet werden. Jegliche chemische Reaktion am Diaphragma muss vermieden werden. In Fermentationen sind oft schwefelhaltige Substanzen anwesend, die mit dem gelösten AgCl des Bezugslektrolyten reagieren. Diese Reaktion führt zu den bekannten schwarzen Diaphragmen, die in den meisten Fällen der Grund für ungenaue pH-Werte sind. Bei schwarzen Diaphragmen können grosse Diffusionsspannungen entstehen, welche die Steilheit der pH-Elektroden verfälschen.

In letzter Zeit sind wartungsfreie Bezugslektroden mit Pastenelektrolyt in Mode gekommen, die aber echte Alterungserscheinungen zeigen. Durch die Diffusion am Diaphragma nimmt die KCl-Konzentration des Bezugslektrolyten langsam ab. Neben einer Nullpunktverschiebung werden dadurch insbesondere die Diffusionsspannungen am Diaphragma vergrössert, was die Genauigkeit der gemessenen pH-Werte vermindert.

Diese Zusammenstellung der Alterungsphänomene zeigt, dass die Bezugslektrode problematischer ist als die Glaselektrode. Lebensdauer der pH-Elektrode und Genauigkeit der pH-Werte werden weitgehend durch die Bezugslektrode bestimmt.

Autoreferat

\* Dr. H. Bühler, Dr. W. Ingold AG, CH-8902 Urdorf

## Aufschluss von Wirkstoffen durch Nassmahlung

Herbert Dürr\*, Draiswerke GmbH, Mannheim-Waldhof

Gerade in neuerer Zeit spielt die Nassmahlung beim Aufschluss von Produkten, insbesondere der chemischen Industrie, eine ausschlaggebende Rolle. Die Nassmahlung ist ein umweltfreundliches Zerkleinerungsverfahren. Materialverluste werden hierbei weitgehend vermieden.

Unter dem Begriff «Aufschluss» sind eine ganze Reihe von Prozessen zu verstehen, wie z. B. Mischen, Dispergieren, Kneten, Reiben, Emulgieren, Benetzen, Zerkleinern, Nassmahlen usw.

Der Nass-Mahl- und/oder Dispergiervorgang von Feststoffen in Flüssigkeiten kann in einer Vielzahl von Maschinen durchgeführt werden. Als besonders wirtschaft-

häufig die Form einer Dispergierzahnscheibe aufweist. Die modernste Konstruktion eines Hochleistungs-Dispersers trägt als Rührorgan eine Stator-Rotor-Kombination, wobei als Besonderheit – völlig im Gegensatz zu allen bekannten Stator-Systemen – der (umlaufende) Rotor ausserhalb des Stators liegt. Mit dem neuen Stiftscheibenrührwerk mit aussenliegendem Rotor (Kurzbezeichnung: STAR) ist es möglich geworden, die bekannten Effekte der Zahnscheibe mit denen von Rotor-Stator-Systemen zu vereinen bzw. zu addieren. Die erzielbare Leistungsverbesserung mit dem neuen System kommt real unter anderem in einer Energieeinsparung von ca. 25 bis 30% bei kürzerer Laufzeit und geringerer Temperaturbelastung des Mahlgutes zum Ausdruck. Ausserdem wird die Handhabung und Verfahrensweise gegenüber der Zahnscheibe wesentlich vereinfacht.

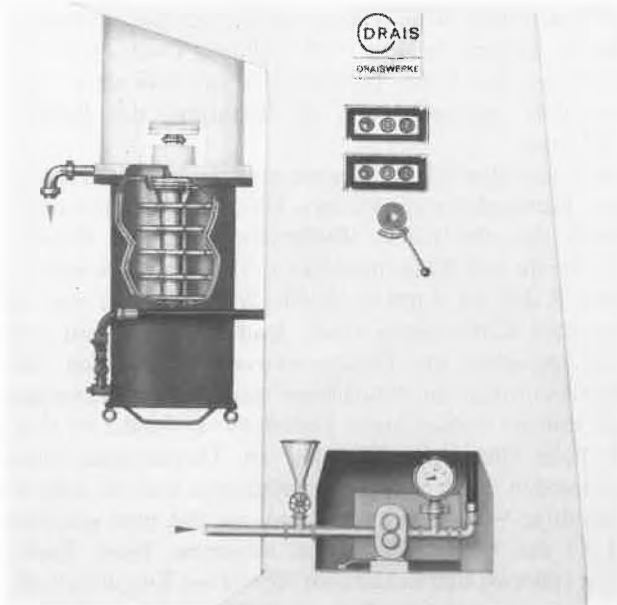


Abb. 1: Kontinuierliche Drais-Rührwerksmühle Intensiv-Perl-Mill zum Feindispergieren und Mikro-Nassmahlen. Mahlkammer im Teilschnitt, Mahlkörpertrennung mit Reibspalt. Typ PM-RL-V.

lich gilt dafür eine Maschinenkombination, bestehend aus Dispergier-Schnellrührer (Disperser) und Rührwerksmühlen.

Die Dispergier-Schnellrührer bestehen im wesentlichen aus einem schwenkbaren, an einer Säule hochfahrbaren Maschinenkopf. Der Antrieb ist meist im Maschinenkopf untergebracht. Die Rührwelle ist freifliegend an ihm befestigt und taucht üblicherweise von oben in den Mischbehälter ein. An ihrem unteren Ende befindet sich das eigentliche Dispergierorgan, welches

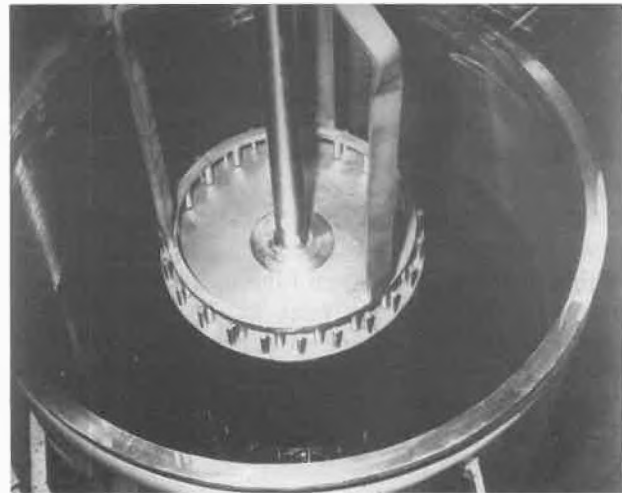


Abb. 2: Rotor-Stator-Dispergierorgan des Stiftscheiben-Dissolvers Drais-Disperser, Baureihe RSV-Star mit aussen umlaufendem Rotor-Stiftkranz.

Rührwerksmühlen sind seit etwa 20 Jahren mit grösstem Erfolg im Einsatz für das Aufbereiten von Fest-Flüssig-Dispersionen hoher Feinheitsansprüche, wie z. B. bei Dispersionsfarbstoffen, Pharmazeutika, Pflanzenschutzmittel, Magnetbandmassen, Mikroorganismen.

Aus der Vielfalt der Rührwerksmühlen-Konstruktionen haben sich heute zwei Grundbauarten herauskristallisiert:

1. Die hochtouriglaufende, freie Strömungen erzeugende Rührwerksmühle, Umfangsgeschwindigkeit der Rührscheiben über 10 m/s.

\* Dipl.-Ing. Herbert Dürr, Draiswerke GmbH, Postfach 310220, D-6800 Mannheim-Waldhof

# Beckman stellt die beste Kühlzentrifuge der Welt, Modell J2-21, vor.



Bei der neuen J2-21 Zentrifuge (Höchstzahl: 21 000 UpM) sind die Brems- und Beschleunigungszeiten um bis zu 30% kürzer als bei herkömmlichen Zentrifugen. Während das automatische Unterdrucksystem einerseits die Rotorbeschleunigung erhöht, bleibt andererseits genügend Luftwiderstand zum Schutz gegen Überdrehzahl in der Kammer erhalten. Mit der neuen superruhigen J2-21 lassen sich Rotoren höherer Leistung zur Zentrifugation grösserer Probenmengen bei höheren Schwerefeldern einsetzen, wobei die Arbeitsleistung des Labors gesteigert wird.

Die J2-21 beinhaltet dieselben Bauteile wie die äusserst zuverlässige J-21C (21 000 UpM) sowie erprobte Vorzüge anderer Beckman-Zentri-

fugen. Diese Kombination macht die J2-21 buchstäblich zur besten Kühlzentrifuge der Welt.

Weitere Besonderheiten: Antrieb mit hohem Drehmoment, dynamisches Bremssystem, hohe Laufruhe, bequeme Temperaturregelung und -anzeige, Vakuumanzeige, kompaktes Gehäuse, leicht zu öffnender Deckel mit Gewichtsausgleich und elektronischer Verriegelung, Betriebstemperatur vorwählbar von 2-40°C mit Einsatzmöglichkeit bis herunter zu -20°C, eingebaute Drehzahleiche.

Die J2-21 zeichnet sich ebenfalls durch maximale Betriebssicherheit aus: automatische Abschaltung des Antriebs bei Rotorbeladungsunwuchten oder bei Überschreitung der vorgewählten Kammertemperatur. Ein Öffnen des Kammerdeckels bei laufendem Rotor ist nicht möglich.

Darüber hinaus stehen eine Auswahl von elf Rotoren zur Verfügung: sechs Festwinkel-, zwei Ausschwing- und drei Spezialrotoren. Unter den Festwinkelrotoren befinden sich die neuen JA-17 und JA-20.1, die jeweils 14 50 ml- und 32 15 ml-Röhrchen zentrifugieren. Zu den Spezialrotoren gehören der einzigartige JE-6 Elutirator-Rotor und der JCF-Z mit austauschbaren Einsätzen für Durchfluss-, Zonen- und Reorientierungsgradienten-Zentrifugation.

Unser zuverlässiger Kundendienst sowie ein kostenloses Rotorkontrollprogramm steht unseren Kunden zur Verfügung.

## Tatsachen in Farbe

Für weitere Informationen senden Sie uns bitte diesen Kupon ausgefüllt zurück.

- J2-21, Bulletin GR-SB-366G
- Das kostenlose Rotorkontrollprogramm

Name \_\_\_\_\_

Beruf \_\_\_\_\_

Labor \_\_\_\_\_

Anschrift \_\_\_\_\_

**Beckman Instruments  
Analytiques (Suisse)  
Beckman Analytische  
Geräte (Schweiz)**

*Siege principal/Hauptsitz:*  
19, avenue de Lonay, 1110 Morges,  
Tél. (021) 71 04 11, Télex 25 260;  
Mellingerstrasse 1, 5400 Baden,  
Tél. (056) 22 15 42, Télex 53 247;  
Rennweg 82, 4052 Basel,  
Tél. (061) 42 49 44.

# BECKMAN®

# NOVASINA FEUCHTE-MESSUNG

Ist es für Sie wichtig, die Restfeuchte Ihres Produktes nach der Trocknung zu kennen, z. B. für die Weiterverarbeitung, Lagerung oder Auslieferung?

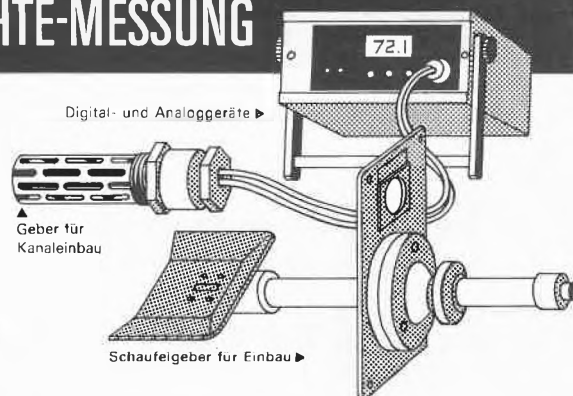
Unsere Messgeräte messen direkt die **relative Gleichgewichts-Feuchte**, also die Grösse, welche für Sie am wichtigsten ist.

Die NOVASINA AG liefert Messgeber, welche die Feuchte und die Temperatur messen und sich für Stichprobenmessungen und kontinuierliche Erfassung bestens eignen.

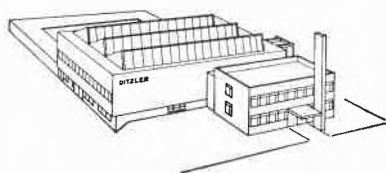
Dazu stehen passende Auswertgeräte zur Verfügung, welche sich für die meisten Kontroll- und Überwachungsaufgaben bestens eignen.

Herstellung und Vertrieb Schweiz  
NOVASINA AG, CH-8050 Zürich  
Tel. 01-50 40 00, Telex 56 956 sina ch

Vertrieb und Service in der BRD  
NOVASINA GmbH, 8000 München 46  
Ingolstädterstr. 68 f, Postfach 460580



Leserdienst 16



## DITZLER

Aktiengesellschaft, 4143 Dornach b/Basel  
Telefon 061 72 45 45  
Telex 62 070

Wir planen, bauen und montieren für die chemischen Industrien

**Kunststoff-Anlagen, Apparate, Behälter, Armaturen, Laboreinrichtungen Rohrleitungs- und Lüftungsanlagen**

Leserdienst 17

### Laborzon-Anlage Type BL 1



Leistung: 5,15 gr O<sub>3</sub> bei 200 l O<sub>2</sub>/h  
Leistungsaufnahme: 150 Watt inkl. Luftkühlung  
Das geeignete, robuste Gerät für Industrie-Labor, Forschungszentren, Universitäten, Kliniken usw.  
Laborzon-Anlagen werden in allen Grössenordnungen gebaut.  
Die Lebensdauer der BLATTER-Ozon-Elektroden übersteigt ein Jahrzehnt.  
Keine komplizierte Wasserkühlung.  
Einfache Bedienung.  
Verlangen Sie unsere ausführliche Dokumentation.

**Blatter Ozon**  
Oetlingerstrasse 81  
4057 Basel  
Tel. 061 33 93 74 / 33 93 72  
Telex 64 374



Chimia A 132

Leserdienst 18

COLLECTION FOSSILE  
Raritäten für Kenner und Liebhaber!

**FOSSILIEN ALS SCHMUCKSTÜCKE UND WANDDEKORATION!**

Wandpaneele aus dem 355 Millionen Jahre alten bunten Fossile-Kalkstein der Sahara – mit seltenen Fossilien von einzigartiger Makro-Schönheit – Wertobjekte mit steigendem Wert!  
Exklusiv in der Collection Fossile. Jedes Exemplar mit numerierter Expertise.

**Gratis-Bon**  
Geben diesen Gratis-Bon, erhalten Sie zusätzliche Informationen und Bezugspapieren für die exklusiven Wandpaneele der Collection Fossile.

Name: \_\_\_\_\_ Vorname: \_\_\_\_\_  
Strasse: \_\_\_\_\_ PLZ: \_\_\_\_\_  
Ort: \_\_\_\_\_  
Bitte ausfüllen und einsenden an:  
C.A. Schellin, C&M-Verlag, 5742 Salzwedel

Leserdienst 19

2. Die langsamlaufende Rührwerksmühle mit Aktivierungsstiften an Rührscheiben und Mahlbehälter. Umfangsgeschwindigkeit an dem äusseren Ende der umlaufenden Stifte unter 10 m/s.

Rührwerksmühlen besitzen im allgemeinen einen schlanken Mahlbehälter, in dem ein zentrisch angeordnetes Rührwerk umläuft. Das Rührwerk besitzt entsprechend dem ersten Typ eine Anzahl Rührscheiben, welche die Antriebsenergie auf das Mahlgut übertragen. Als Mahlkörper dienen Sand, Glas- oder Stahlperlen. Das Mahlgut wird dem Mahlbehälter an einem Ende zugepumpt, um es am anderen – von den Mahlperlen getrennt – wieder zu verlassen. Rührwerksmühlen des zweiten Typs besitzen ebenfalls zentrisch im Mahlbehälter ein Scheibenrührwerk, wobei hier Stifte von der Scheibenperipherie radial abstehen. Zwischen die Stiftrihen an den Scheiben ragen von der Behälterwand quasi als Stator ausgebildete Stiftrihen nach innen. Der verbleibende Mahlraum ist bis zu über 80% mit Mahlkörpern gefüllt. Mahlbehälter, Rührwelle und Rührscheiben sind wassergekühlt. Damit wird die Kühlfläche gegenüber den nur mantelgekühlten Rührwerksmühlen praktisch verdoppelt und die Temperaturbeanspruchung des Mahlgutes auf

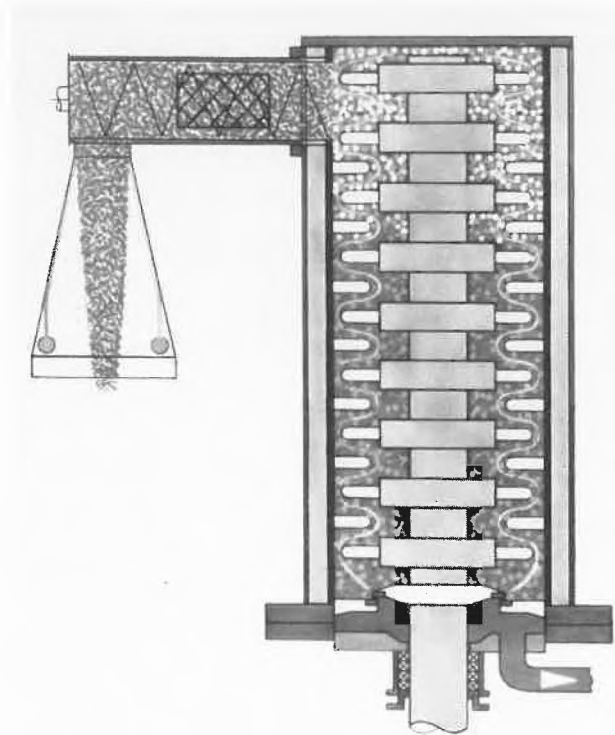


Abb. 3: Schematische Darstellung des Direkt-Dispergierprozesses in der Direct-Perl-Mill.

Die festen und flüssigen Komponenten treffen in der Schnecken-Zwangszuführung zusammen und werden als grobes Gemisch in den Mahlbehälter gefördert. Das Aufschliessen, mikrofeine Dispergieren und homogene Mischen der Komponenten erfolgt während des Mahlbehälterdurchlaufes.

ein Minimum reduziert. Dies ist besonders ausschlaggebend bei wärmeempfindlichen Produkten, wie bestimmte Druckfarben, Kunststoffpasten, Hefezellen usw.

Das Direktdispergieren von Feststoffen in Flüssigkeiten mit Hilfe von Rührwerksmühlen ist ein neues Verfahren bei der Aufbereitung von Dispersionen. Das Direktdispergieren fasst räumlich und zeitlich eine ganze Reihe von Prozessen in einem Maschinenaggregat zusammen: Vordispergieren, Vormahlen, Feindispergieren, Mikro-Nassmahlen, Homogenisieren.

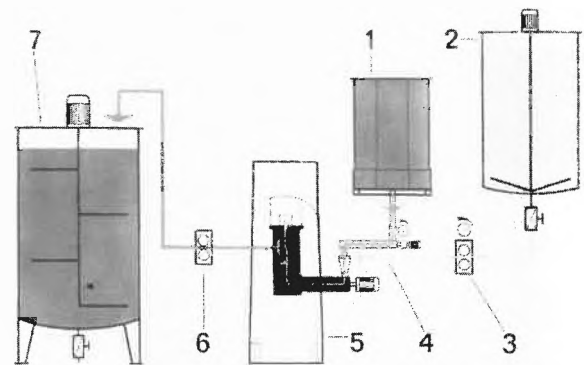


Abb. 4: Fließschema einer Drais-Direkt-Dispergieranlage mit der kontinuierlichen Drais-Rührwerksmühle Direct-Perl-Mill®. 1: Silo oder Einweg-Container für die Feststoffkomponenten (z. B. granulierten Pigmente). 2: Flüssigkomponenten Tank. 3: Stufenlos regelbare Dosierpumpe für die Flüssigkomponenten. 4: Stufenlos regelbare Dosierschnecke für die Feststoffkomponenten. 5: Direct-Perl-Mill mit Schnecken-Zwangszuführung zum Direkt-Mahlen bzw. Direkt-Dispergieren ohne Vordispergierung. 6: Förderpumpe. 7: Rührgefäß zum verarbeitungsgerechten Einstellen des feindispersierten Produktes.

Kernstück der Rührwerksmühle für Direktdispergierung (Direct-Perl-Mill) ist eine speziell konstruierte Schnecken-zwangszuführung. Sie gewährleistet, dass nicht vorgemischte Mahlgutbestandteile einwandfrei in den Mahlbehälter der Rührwerksmühle gelangen. Die Schnecken-zuführung ist direkt an den Mahlbehälter angeflanscht, und zwar ohne Zwischenschaltung von Ventilen, Schlauchleitungen usw. Das hat zusätzlich den Vorteil, dass selbst nur grob vermengtes Arbeitsgut oder stark zum Sedimentieren neigende Festkörper in niedrig-viskosen Flüssigkeiten, ohne Stocken des Förderflusses, einwandfrei in den Mahlbehälter gefördert werden.

Anstelle des Abwiege- und Vormischprozesses herkömmlicher Anlagen tritt nun eine kontinuierliche Dosierung für Flüssigkeit und Feststoff mit all den Vorteilen der leichten Automatisierbarkeit und des verbesserten Umweltschutzes. Für die Dosiereinrichtungen kommen handelsübliche Geräte und Maschinen in Frage.

Autoreferat

## Superculture – ein neuartiges in-vitro-Verfahren zur Zellzüchtung

H. Obrist\*, Innovativ-Labor AG, Adliswil

Zellkulturen werden heute in grosser Menge für die Herstellung von antiviralen Impfstoffen benötigt. Vorschriften bestimmen, dass Humanvakzine in Primärkulturen erzeugt werden. Eine in technischem Massstab durchzuführende Zellzüchtung adhärent wachsender Zellen bedingt grosse Oberflächen der Kulturgefässe.

Einige Möglichkeiten zur Vergrösserung der Oberfläche innerhalb eines Kulturgefässes bieten die Verwendung von Titanscheibchen, Glasscheiben, Kunststoff-Spiralen, von Glaskugeln in Kolonnen sowie von Hohlfasern.

Weitere Fortschritte erzielt man durch die Kontrolle der wachstumsbeeinflussenden Umgebung der Zellen, namentlich die Durchströmung des Systems mit frischer Nährlösung.

Bekannt ist die automatische Zugabe von Nährlösung in Roller Flaschen. Die Ausbeute an Zellen ist in diesen Systemen durchaus recht hoch, aber infolge mehrschichtigem Wachstum mit Nachteilen behaftet, sofern die Zellen mit Viren infiziert werden müssen.

Dr. T. A. McCoy, vom Center for Basic Cancer Research Washington University School of Medicine, der den Kontes Superculture Apparat entwickelt hat, untersuchte eine grössere Anzahl verschiedener Festkörpermateriale, die zur Zellzüchtung geeignet sein könnten und wählte u. a. Glasspiralen als Träger aus. Gleichzeitig entwickelte er ein Flow-System mit einer entsprechenden variablen Pumpe zur Regelung des Nährlösungsflusses.

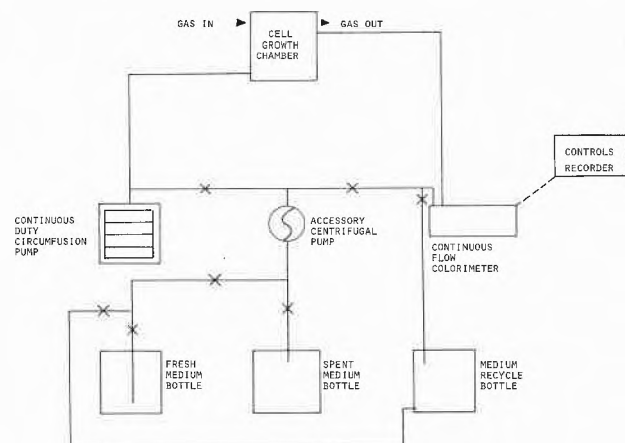


Abb. 1: Flussdiagramm des Kontes Superculture Apparates.

Die ersten Untersuchungen mit diesem System wurden mit Jensen-Sarcoma-Zellen durchgeführt. Diese erzeugen

grosse Mengen von Milchsäure und lassen den pH-Wert der Nährlösung rasch sinken. Die dem Kulturgefäss entströmende Nährlösung, welcher als Indikator Phenolrot zugesetzt wurde, fliesst durch die Küvette eines Kolorimeters und wird gemessen. Der Vergleich Soll-Istwert führt zur automatischen Aktivierung der Pumpe. Die Flussrate der Pumpe wird proportional dem sinkenden pH-Wert erhöht und erhält den gewünschten pH-Wert konstant. Ein Timer reguliert automatisch die Zugabe von frischer Nährlösung in den Kreislauf. Die Dimensionen des Kontes Superculture Apparates betragen 1,8 (H) × 1,0 (B) × 0,65 (T) m<sup>3</sup>.

Ähnliche Probleme existieren auch für die in technischem Massstab durchzuführende Zellzüchtung in Suspensions-Kulturen. Kleine Kulturen bis zu 14 Liter werden in Spinner-Gefässen erzeugt. Die Dimension dieses Spinner-Gefässes bestimmen die Wachstumsrate – grösseres Gefäss grössere Wachstumsrate –, die Zelldichte kann aber trotzdem gering bleiben durch den Verlust der Kontrolle über die Wachstumsparameter wie pH, ORD, pO<sub>2</sub> etc.

Tabelle 1: Cell production in small glass tube propagators (Monolayer).

Cell type	Days of growth	Inoculum	Yield	Increase
Jensen Sarcoma	7	$5,8 \times 10^7$	$1,4 \times 10^8$	$3 \times$
BHK	5	$2,8 \times 10^7$	$1,6 \times 10^8$	$6 \times A$
	5	$3,5 \times 10^7$	$9,3 \times 10^8$	$27 \times$
	5	$3,5 \times 10^7$	$7,2 \times 10^8$	$21 \times$
	3	$2,0 \times 10^8$	$6,1 \times 10^8$	$3 \times B$
	4	$1,2 \times 10^8$	$2,0 \times 10^9$	$17 \times$
(1 confluent 1330 cm <sup>2</sup> roller bottle contains about $1,4 \times 10^8$ BHK cells)				
Hela	4	$2,7 \times 10^7$	$2,6 \times 10^8$	$10 \times$
Human diploid Fibroblasts	3	$3 \times 10^8$	$5,4 \times 10^8$	$2 \times$
	9	$1,2 \times 10^8$	$2,3 \times 10^8$	$2 \times C$
(1 confluent 1330 cm <sup>2</sup> roller bottle contains about $4 \times 10^7$ HDF cells)				

A Static system, without media flow.

B Harvested after three days due to contamination.

C After three days, a serum-free medium was used for enzyme production.

Ein neuartiges Konzept bringt hier eine Lösung für Large Scale Herstellung in nur laborgrossen Geräten. Es ist dies der sogenannte Spin-Filter, welcher im Kontes Superculture Apparat Verwendung findet.

Der Spin-Filter funktioniert folgendermassen:

Am unteren Ende einer Hohlwelle befindet sich ein Filter. Die Nährlösung wird mit einer Pumpe durch die Hohlwelle abgesaugt, während sich diese mit einer bestimmten Tourenzahl dreht. Der Filter hält die Zel-

\* H. Obrist, Innovativ-Labor AG, Feldblumenstrasse 76, CH-8134 Adliswil

len im Spinner-Gefäss zurück, und dank der Rotation der Welle wird das Zellmaterial nicht nur in Suspension gehalten, sondern verhindert auch wegen dem Shearing-Effekt ein mögliches Verstopfen des Filters. Das Spin-Filter-Konzept erlaubt auf einer kontinuierlichen Basis den Wechsel der Nährlösung ohne Öffnung des Systems. Man erreicht mit diesem Spin-Filter bis zu  $10^8$  Zellen/ml, d.h.  $10\div 100$  mehr als in einem konventionellen Spinner-Gefäss.

Ein 5-Liter-Spin-Filter-Gefäss, das grösste, das zur Zeit zur Verfügung steht, hat eine Produktionskapazität entsprechend einem 50–500 Liter Fermentor, ist aber klein und tragbar und erfordert keine grossvolumige Zentrifuge.

Eine weitere Neuerung ist die Einführung von sog.

Microcarrier-Kügelchen in Suspension und kombiniert Monolayer und Suspensions-Kulturen, indem adherent wachsende Zellen auf der Oberfläche dieser Kügelchen wachsen. Dieses System wurde bereits angewandt zur Produktion von Sindbis Viren in CHO-Zellen und Hühner-Embryo Fibroblasten, für FMDV in BHK-Zellen und zur Produktion von Interferon in Human-Diploid Fibroblasten.

Weil gerade bei hoher Dichte von Kügelchen und entsprechend vielen Zellen viel Nährlösung verbraucht wird, bietet das Spin-Filter innerhalb des Kontes Superculture Apparates die ideale Möglichkeit zur ständigen Erneuerung der Nährlösung und auch der Gewinnung des Materials wie eben z.B. Viren, Enzymen oder Interferon.

Autoreferat

### Die ETH Zürich im Jahre 1977

Die Zahl der im Studienjahr 1977/78 *neu eingetretenen Studierenden* hat mit 1474 (+ 4,5% gegenüber dem Vorjahr) einen neuen Rekordstand erreicht. Kräftige Zunahmen verzeichneten die Abteilungen für Architektur, Pharmazie, Landwirtschaft sowie für Mathematik und Physik, deutliche Abnahmen dagegen die Abteilungen für Chemie, für Forstwirtschaft und für Naturwissenschaften. Die *Gesamtzahl* der Studierenden stieg auf 7229, wobei die Studentinnen ihren Anteil wie schon in den Vorjahren erhöhten, auf 11,1% (1970 noch 6,5%). Der Anteil der Ausländer ging weiter zurück auf 13,1% (1970 noch 16,5%).

Insgesamt 882 *Diplome* (im Vorjahr 848) wurden vergeben; die grösste Zahl in den Abteilungen der Architekten (137), Bauingenieure (127) und Elektroingenieure (118). Die Zahl der *Doktorpromotionen* betrug 210 (217), und die der bestandenen pädagogischen Prüfungen 68 (63).

Eine erhöhte Belastung des *Lehrkörpers* als Folge des Personalstopps zeigt sich u.a. darin, dass sich das Zahlenverhältnis zwischen Lehrkörper und Studenten verschlechtert hat: auf einen Assistenten traf es im Durchschnitt 8,2 Studenten (1975: 7,5) und auf einen Professor 2,8 Assistenten (1975: 3,2). Der bisherige Bestand an Etatstellen blieb eingefroren bei 2560. Die *Gesamtausgaben* stiegen von 216 Millionen im Vorjahr auf 219,6 Millionen, während die Einnahmen 10,6 Millionen betragen.

Dies geht aus dem soeben veröffentlichten ETH-Jahresbericht für das Jahr 1977 hervor, in welchem neben der zahlenmässigen Entwicklung über wichtige Neuerungen und in Beispielen über Unterricht und Forschung berichtet wird.

#### Finanz- und Personalstopp

Wegen Finanzrestriktionen muss sich die Mehrzahl der Institute und Abteilungen mit einem Quasi-Null-Wachstum abfinden. Das Mittel der befristeten Projektfinanzierung für die Forschung hat sich in dieser Situation bewährt. Auch für Lehraufträge werden die Mittel global an die Abteilungen zugeteilt, die sie autonom verteilen.

Erschwerend wirkt sich auch das Andauern des Personalstopps aus. Von 45 beantragten Professuren konnten nur 23 ausgeschrieben werden. Oft ist es kaum möglich, einer neuen Professur auch nur die dringendst benötigten Etatstellen zuzusprechen, weil durch Altersabgänge und freiwillige Austritte nicht genügend Stellen frei werden.

Schwierig gestaltet sich auch der Ausgleich von Assistentenstellen zwischen abnehmenden Abteilungen (etwa Architektur) und stark wachsenden wie der Pharmazie. Die Assistenten- und

Studentenorganisationen wehren sich zudem dagegen, dass die vorgesehenen zeitlichen Begrenzungen der Anstellungen strikte eingehalten werden; damit werden aber den nachrückenden Absolventen Stellen frei gemacht. Langfristig wird die ETH nicht ohne realen Zuwachs an Betriebsmitteln und Personal auskommen, erst recht nicht nach dem negativen Volksentscheid zum Hochschulförderungsgesetz, der zu einer grösseren Überlastung der Universitäten und entsprechendem Ausweichen an die ETH führen dürfte.

#### Absolventen

Berufsaussichten für ETH-Absolventen sind je nach Fachrichtung sehr unterschiedlich: Maschinen- und Elektroingenieure haben keine Schwierigkeiten bei der Stellensuche, im Gegensatz zu Forstingenieuren. Aber auch dort sind die Probleme nicht unlösbar. Auslandstellen können öfters wegen Sprachproblemen nicht übernommen werden. Der ETH-Sprachunterricht ist daher ausgebaut worden, unter anderem auch mit Kursen in Arabisch.

#### Sparen im Betrieb

Im weiteren Hochschulquartier konnten von der ETH zahlreiche Wohnungen geräumt werden, weil die bauwissenschaftlichen Abteilungen seit 1976 auf die ETH-Hönggerberg zogen. Damit kann der Bund jährlich Mieten von rund 0,8 Millionen Franken einsparen.

Sparmassnahmen wurden im Betrieb auf verschiedensten Stufen eingeführt, mit Millionenbeträgen z.B. bei der Reinigung und im Vervielfältigungswesen. Um Energie zu sparen, besteht seit 1973 eine Temperaturbeschränkung. Zur Zeit sind mehrere Energiespar-Projekte in Arbeit, die zum Teil noch dieses Jahr verwirklicht werden. Die Fassade des entstehenden Elektrotechnikgebäudes wurde nach energiesparenden Kriterien umkonzipiert und in einer Untersuchung wird der Energieverbrauch in allen ETH-Gebäuden ermittelt, um gezielte und wirksame Sparmassnahmen zu ermöglichen.

PLK

#### John-Eggert-Preis 1978

Zum dritten Mal seit 1972 konnte der John-Eggert-Preis an einen jungen Wissenschaftler auf dem Gebiet der Bildwissenschaften verliehen werden. Dr. *Ivan T. Konstantinov*, 1943, vom zentralen Laboratorium für photographische Methoden der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, erhielt ihn für seine Arbeiten auf dem Gebiet der photographischen Entwicklung. Im photographischen Kolloquium der ETH beschrieb er anschliessend die makroskopischen-thermodynamischen Vorgänge bei beginnender Entwicklung.

DM

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes



### 7. Internationales Farbensymposium

Der Schweizerische Chemiker-Verband veranstaltet unter dem Patronat der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Basler Farbenfabriken vom 24. bis 27. September 1979 in Interlaken (Schweiz) das 7. Internationale Farbensymposium mit 7 Hauptvorträgen und 28 Kurzvorträgen aus dem Bereich der Farbenchemie und angrenzender Gebiete.

#### Hauptvorträge

*C. F. Bernasconi*: Neuere Vorstellungen über die Mechanismen der (hetero)aromatischen Substitution

*E. Dehmlow*: Phasentransfer-Katalyse, eine vielseitige moderne Synthesetechnik mit potentieller Bedeutung für die Farbenchemie

*K. Gewalt*: Neuere heterocyclische Zwischenprodukte für die Azokupplung durch Nitrilcyclisierung

*G. W. Gray*: Dyestuffs and Liquid Crystals

*P. Hemmerich*: Farbige Naturstoffe in der Biochemie

*I. Holme*: Dye-Fibre-Interrelations in Acrylic Fibres

*J. Rochlitz*: Farbstoffe für Energiewandlungen

#### Kurzvorträge

Interessenten werden um Anmeldung von Kurzvorträgen (20 Min.) unter Beilage eines Kurzreferates (max. 1 Seite A4) bis 1.1.1979 gebeten.

#### Wissenschaftliches Komitee:

Prof. Dr. H. Balli, Universität Basel

Dr. H. H. Bosshard, Ciba-Geigy AG, Basel

Prof. Dr. E. J. Moriconi, Sandoz AG, Basel

Dr. H. Pfander, Schweiz. Chemiker-Verband, Bern/Zürich

Prof. Dr. H. Zollinger, ETH Zürich

#### Kontaktadresse:

Prof. Dr. H. Balli, Institut für Farbenchemie der Universität, CH-4056 Basel, St. Johannsvorstadt 10

## Neue Mitglieder

*Peter M. am Rhyn*, Dipl. Ing. Chem. HTL, St. Annastr. 50, 6006 Luzern

Dr. *Ulrich Lienhard*, Kappelenring 12A, 3032 Hinterkappelen

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

## Chronik

### Nobelpreis für Medizin 1978: Schweizer Molekularbiologe geehrt

Der Nobelpreis für Medizin wurde dieses Jahr dem Schweizer *Werner Arber* und den Amerikanern *Daniel Nathans* und *Hamilton Smith* für die Entdeckung der Restriktionsenzyme und ihre Anwendung auf dem Gebiete der molekularen Genetik zugesprochen. Die von Arber als Erstem in Mikroorganismen entdeckten Restriktionsenzyme sind Endonucleasen, die doppelhelicale Nucleinsäure spalten, und zwar mit einer hohen Spezifität in bezug auf ganz bestimmte Basensequenzen. Da die genetische Information der Gene in ihrer Nucleinsäure-Primärstruktur enthalten ist, hat Arber mit den Restriktionsenzymen ein Werkzeug geliefert, das nicht nur die Strukturermittlung von Genen erlaubt, sondern auch die Herstellung neuer Genkombinationen (genetic engineering). Die Preisträger haben, wie immer zusammen mit anderen Forschern, eine neue Aera der molekularen Genetik mit unabsehbaren Möglichkeiten eröffnet.



Prof. Dr. W. Arber

Prof. Dr. *Werner Arber* ist der fünfte Schweizer, dem der Nobelpreis für Medizin zugesprochen wurde. Er wurde 1929 in seinem Bürgerort Gränichen (Kanton Aargau) geboren. Die Matur machte er an der Kantonsschule Aarau. An der ETH Zürich studierte er Chemie und Physik und diplomierte mit einer Arbeit in Physik. Doktoriert hat er an der Universität Genf bei Prof. *E. Kellenberger*. 1958/1959 arbeitete er als Forschungsassistent in Los Angeles/USA. 1960 kam Arber an das biophysikalische Laboratorium der Universität Genf; 1962 Habilitation, 1965 ausserordentlicher Professor. 1971 wurde Arber als Professor für Mikrobiologie an das Biozentrum der Universität Basel berufen, wo er auch heute noch arbeitet.

Die beiden amerikanischen Preisträger *Nathan* (50) und *Smith* (47) sind beide Professoren für Mikrobiologie an der John-Hopkins-University in Baltimore (Maryland, USA).

### Nobelpreis 1978 für Chemie

Der Preis wurde – ungeteilt – dem 1920 geborenen, englischen Biochemiker *Peter Mitchell*, Leiter der Forschung an den Glynn Laboratories in Mitcham (Surrey), zugesprochen. Mitchell erhält den Preis für seine Untersuchungen über die chemischen Prozesse, die der Energieversorgung lebender Zellen zugrunde liegen und zur Bildung des Energiespeichers ATP (Adenosintriphosphat) führen. Seine «chemiosmotische» Theorie, anfangs skeptisch aufgenommen, ist heute allgemein als ein fundamentales Prinzip der Bioenergetik anerkannt.

### Nobelpreis 1978 für Physik

Der Preis wurde drei Physikern zugesprochen, nämlich dem Russen *Pjotr Kapiza* der die Hälfte der Preissumme erhält und den beiden Amerikanern, *Arno Penzias* und *Robert Wilson*, die je einen Viertel erhalten.

*Kapiza* (84) ist Direktor des physikalischen Institutes der sowjetischen Akademie der Wissenschaften in Moskau. Er erhält den Preis für seine grundlegenden Erfindungen und Entdeckungen auf dem Gebiet der Physik tiefster Temperaturen (flüssiges Helium).

*Penzias* (45) und *Wilson* (42) sind beide bei den Bell Telephone Laboratories in New Jersey, USA, tätig. Der Preis wurde ihnen zugesprochen für die Entdeckung der Hintergrund-Radiostrahlung im Weltraum, die als fossiler Rest des sog. «Urknalls» – der angenehmen gigantischen Explosion am Anfang des Universums – gedeutet werden kann. Die Theorie dieses Urknalls ist durch den Nachweis der als Nachhall des Knalls geltenden Strahlung bekräftigt worden.

### Marcel-Benoist-Preis 1978

Die Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung der wissenschaftlichen Forschung unter dem Vorsitz von Bundesrat Hürlimann hat den Preis für dieses Jahr zwei Physikochemikern zugesprochen, nämlich Prof. Dr. *Hans H. Günthard*, ETH Zürich, und Prof. Dr. *Edgar Heilbronner*, Universität Basel. Die beiden Forscher haben mit ihren Arbeiten einen bedeutenden Beitrag zur Abklärung der Struktur von Molekülen und deren Reaktionskinetik geleistet und die Entwicklung der modernen Quantenchemie massgebend gefördert. Die Übergabe des Preises wird am 16. Dezember in Bern erfolgen.

### Cloëtta-Preis

Der Cloëtta-Preis wird durch eine Stiftung verliehen, die Dr. *A. Cloëtta* 1973 zum Andenken an seinen Vater, Prof. Dr. *Max Cloëtta*, den ehemaligen Direktor des Pharmakologischen Institutes der Universität Zürich, gegründet hat. Der Preis wird für ausgezeichnete Leistungen auf medizinisch-naturwissenschaftlichem Gebiet verliehen. Die diesjährige Preisverleihung fand am 25. Oktober 1978 in Basel statt. Der Preis ging an Dr. *Susumu Tonegawa*, einem Absolventen der Universität von Kyoto/Japan, der gegenwärtig am Institut für Immunologie der F. Hoffmann-La Roche, Basel, arbeitet. Der Preisträger hat bahnbrechende Versuche auf dem Gebiet der Molekulargenetik unternommen. Er demonstrierte, dass sowohl die Position als auch die kodierte Information von Genen während der Zelldifferenzierung wechseln können.

### Ernennungen – Beförderungen

*Universität Bern.* Auf den 1. Oktober 1978 wurde Dr. *Hans Ulrich Güdel*, Oberassistent/PD am Institut für Anorganische Chemie, zum vollamtlichen Extraordinarius für anorganische Chemie befördert.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft.* 23. November 1978: Prof. Dr. *E. Vogel* (Institut für Organische Chemie der Universität Köln), Perspektiven der Annulen-Chemie (Kölner Spielart), (um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannis-Ring 19).

*Berner Chemische Gesellschaft.* 22. November 1978: Prof. Dr. *E. Vogel* (Institut für Organische Chemie der Universität Köln), Perspektiven der Annulen-Chemie. – 6. Dezember 1978: Prof. Dr. *J. P. von Wartburg* (Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Bern), Biochemische Aspekte des Alkoholismus. – 13. Dezember 1978: Prof. Dr. *P. Müller* (Département de Chimie Organique de l'Université de Genève), Chromsäureoxidationen – Alte Reaktionen neu betrachtet, (jeweils um 17.15 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 (Erdgeschoss Nordblock) der Chemischen Institute, Freiestrasse 3).

*Chemische Gesellschaft Fribourg.* 12. Dezember 1978: Dr. *H. Siegenthaler* (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern), Neuere Anwendungen der elektrochemischen Dünnschichttechnik. – 19. Dezember 1978: Dr. *Ch. Schlatter* (Institut für Toxikologie der ETH und der Universität Zürich), Chemie und Krebs, (jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg).

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 22. November 1978: Dr. *E. Clementi* (Istituto Ricerche G. Donegani, Novara, Italia), Reactions in Catalytic Systems including Enzymatic Reactions. – 13. Dezember 1978: Prof. Dr. *A. Laubereau* (Lehrstuhl für Experimentalphysik III, Universität Bayreuth, Bayreuth, BRD), Neuere Messmethoden für die Untersuchung der Dynamik von Molekülschwingungen in Flüssigkeiten, (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes (Altbau) der ETH Zürich, Universitätstrasse 6).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 30. November 1978: Dr. *O. Kübler* (Institut für Optik der ETH Zürich, Höggerberg, 8093 Zürich), Bildverbesserung in der Elektronenmikroskopie. – 14. Dezember 1978: Prof. Dr. *W. F. Berg* (ETH, Zürich), Dr. *J. Karrer* (Typon AG, Burgdorf), Dr. *P. Junod* (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Dr. *H. Zwicky* (Typon AG, Burgdorf), Berichte über den Internationalen Kongress für wissenschaftliche Photographie, Rochester, (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C2, Clausiusstrasse 26).

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.*

Das Programm «Kolloquium für Materialwissenschaften» für das Wintersemester 1978/79 ist erschienen. Es kann bei Herrn *H. Rickenbach*, EMPA, Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf, Tel. 01 82081 31, bezogen werden. Die einzelnen Veranstaltungen finden jeweils am Mittwoch nachmittag, 16.15–18.00 Uhr, im Grossauditorium D28 des Maschinenlabors der ETH Zürich, Sonneggstrasse 3, 8092 Zürich, statt.

### Anforderungen an Qualitätssicherungs-Systeme

Die SAQ organisiert am Dienstag, 21. November 1978, im Hotel International, Zürich-Oerlikon, ihre Herbst-Tagung zu diesem Thema.

Um sicherzustellen, dass der Abnehmer Produkte oder Dienstleistungen erhält, deren Eigenschaften den Anforderungen entsprechen, muss jede Firma bestimmte Mittel und Massnahmen vorsehen, die in ihrer Gesamtheit als Qualitätssicherungs-System bezeichnet werden. Die Qualität ist von der gesamten Produktentstehung abhängig: Entwicklung, Konstruktion, Materialbeschaffung, Fertigung, Lagerung und Transport bis zur Übernahme durch den Kunden.

Kompetente Fachleute aus SAQ-Mitgliedfirmen haben die Anforderungen an ein Qualitätssicherungs-System formuliert, die

für alle Branchen und Firmen jeder Grösse anwendbar sind. Dieses Dokument umfasst drei Anforderungsstufen und wird nach Abschluss des Vernehmlassungsverfahrens als schweizerische Norm publiziert werden.

Mit der diesjährigen Herbsttagung will die SAQ Mitglied- und Nichtmitgliedfirmen über die Entstehung dieses Dokumentes, über seinen Inhalt, seine Anwendung sowie über das geplante weitere Vorgehen bezüglich Einführung bzw. Schulung und das spätere Überprüfen (Audit) orientieren.

Programme mit Anmeldeformular können beim Sekretariat der SAQ bezogen werden:

*Sekretariat der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung, Postfach 2613, 3001 Bern, Telefon 031 | 22 03 82.*

## Buchbesprechungen

### Compendium of Analytical Nomenclature

(IUPAC). Definitive Rules 1977. By *H. M. N. H. Irving* et al. VIII + 223 pages. Pergamon Press, Oxford 1978. Price Paperback US\$ 15.00.

In den vergangenen 20 Jahren hat sich die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) bemüht, eine einheitliche Nomenklatur in der Chemie einzuführen. Sie liess diverse Kommissionen die Belange der verschiedenen Arbeitsrichtungen studieren. Die dabei erarbeiteten Empfehlungen liess man zur Stellungnahme bei den zuständigen Spezialisten zirkulieren. Die so bereinigten Resultate wurden jeweils in der Zeitschrift «Pure and Applied Chemistry» als «report» publiziert. Da der analytische Chemiker sich in der Regel mit mehreren dieser Disziplinen befassen muss, hatte er der Vollständigkeit wegen mehrere «reports» zu beschaffen und zu konsultieren. Um dies zu vereinfachen, sind nun im vorliegenden Compendium 23 «reports», die in analytische Bereiche greifen, zusammengestellt. Sie definieren die gängigen Begriffe der chemischen Nassanalyse, der diversen spektroskopischen, chromatographischen und elektrochemischen Methoden. Ferner sind auch Begriffe der Automation und der Datenpräsentation erläutert. Ein sehr ausführliches Stichwortregister erleichtert den Zugang zu den einzelnen Definitionen. Das vorliegende Werk ist eine wertvolle Hilfe für alle, die sich publizistisch betätigen.

*U. P. Schlunegger*

### An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds

By *R. M. Acheson*. Third Edition. XVII + 501 pages. John Wiley + Sons Ltd., Chichester 1976. Bound £17.75.

Vor zehn Jahren wurde an dieser Stelle die 2. Auflage von *Acheson* Lehrbuch besprochen. In diesem Zeitraum hat sich die chemische Forschung mit grossem Nachdruck auf die Heterocyclische Chemie verlegt, so dass der Autor einige Mühe gehabt haben dürfte, trotz der umfangreichen, bis 1975 erschienenen Literatur sein Werk nur knapp um 100 Seiten anwachsen zu lassen. Dazu musste einiges weggelassen und vieles ergänzt werden. Das Buch hat dabei gewonnen. Es ist zu einem ansprechenden Überblick über die heterocyclische Chemie geworden. Auf eine mitunter etwas merkwürdige Einteilung sei am Rande verwiesen, z. B. bei den Pyrimidinen; da werden unter «Chemical properties» bereits etliche Synthesen besprochen, worauf dann unter einem neuen Titel «Synthetic methods» nochmals Synthesen gebracht werden. Nicht ganz glücklich scheint uns auch das Auseinanderreissen von 5-Ring-Heterocyclen mit einem, und mit zwei oder mehr Heteroatomen, indem die ganze Pyridin- und Chinolinchemie dazwischen geschoben ist. Schliesslich ist ja der Begriff von « $\pi$ -excessive» (5-Ring-Heterocyclen) und « $\pi$ -deficient» (6-Ring-Heterocyclen) von *England (Ingold)* ausgegangen. *Acheson* geht zwar darauf sehr wenig ein; aber im Interesse eines

logischen Aufbaus scheint uns, dass die « $\pi$ -excessive heterocycles», d. h. die 5-Ringe mit einem, zwei oder drei Heteroatomen ihrer ähnlichen Eigenschaften wegen zusammengefasst werden sollten. Nun, das sind kleinere Mängel; das Buch ist zum Studium sehr zu empfehlen. Für den Synthetiker dürften die Literaturangaben in einer nächsten Auflage etwas ausführlicher zitiert werden.

*A. Marxer*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Blei Teil A2b Vorkommen. Redakteure: *I. Kubach, W. Müller* und *W. Töpper*. 6 Fig. XVI + 276 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 681,-.

Über Geschichte und Vorkommen von Blei liegt nun mit dem letzten Teil, Band A2b, eine geradezu monumentale Bibliographie vor, indem zu diesem Thema insgesamt sechs Bände veröffentlicht wurden. Diese Sammlung wird in erster Linie Geochemiker und Mineralogen ansprechen, indem die bis März 1976 verwertete Originalliteratur fast ausschliesslich in Fachzeitschriften der Erdwissenschaften publiziert wurde. Der ganze Band gehört zum Kapitel «Vorkommen in der Lithosphäre» und beschäftigt sich ausschliesslich mit dem Abschnitt «Magmatische Abfolge». Bei der Behandlung der Herkunft von Blei in Magmatiten spielt die Erfassung der Pb-Isotopenzusammensetzung eine bedeutende Rolle, so dass zu diesem Punkt sehr viele Angaben aufgeführt werden. Der Band A2b ist eine umfangreiche Zusammenstellung einer enorm grossen Anzahl von einzelnen Daten. Beispielsweise liest man auf Seite 14, dass auf einer untermeerischen vulkanischen Erhebung bei 30°38' S, 8°21' E ein Phonolith mit einem Verhältnis  $^{206}\text{Pb} : ^{204}\text{Pb}$  von 19.82 gefunden wurde.

*A. Ludi*

### Grundlagen der Spektroskopie

Von *R. Demuth* und *F. Kober*. 159 Seiten. Verlag Diesterweg, Salle und Sauerländer, Aarau 1977. Broschiert DM 26.-.

Neben chemischen und physikalischen Methoden zur Strukturklärung haben in den letzten Jahren vor allem die spektroskopischen Methoden – dank der gewaltigen Fortschritte auf dem instrumentellen Sektor – an Bedeutung gewonnen, ohne allerdings die ersteren restlos ersetzt zu haben.

Im vorliegenden Buch beschränken sich die beiden Autoren auf die heute wichtigsten und gebräuchlichsten spektroskopischen Methoden. In kurzen, aber äusserst übersichtlich gestalteten Kapiteln werden die Schwingungs-, Rotations-, UV- und Photoelektronenspektroskopie sowie die kernmagnetische Resonanzspektroskopie, die Massenspektrometrie, die Gamma-Resonanzspektroskopie und Strukturuntersuchungen mittels Beugungsmethoden behandelt. Nach Abschnitten über physikalische und experimentelle Grundlagen folgen in den einzelnen Kapiteln sorgfältig ausgewählte, einfache, aber trotzdem instruktive Beispiele. Dem Leser wird gezeigt, welche Fülle an Informationen in den Spektren enthalten sind und wie diese «herausgelesen» werden können. Wenn nötig, geben die Autoren auch eine kurze, klar abgefasste Einführung in Einsatzgebiete der betreffenden Methode, wie etwa in die Ligandenfeldtheorie im Kapitel über UV-Spektroskopie. Jedes Kapitel wird mit einer Übersicht über weiterführende Literatur abgeschlossen. Man wünscht sich, etwa im Rahmen eines Unterkapitels in der Einführung, eine kurze Gegenüberstellung der quantenmechanischen und klassischen Betrachtungsweisen, dies um so mehr, als diese beiden in den folgenden Kapiteln auch stets verwendet werden. Das Buch kann sowohl den bloss einen Überblick Suchenden, als auch all denjenigen als Grundlage empfohlen werden, die sich tiefer in die Spektroskopie einarbeiten möchten. Weiter sollte das Buch all den auf eine einzige Methode Fixierten «verschrieben» werden.

*P. Bigler*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Schmelzvorgänge unter dem Mikro-Makro-Projektor

Zur Beobachtung von Schmelzvorgängen hält Mettler einen Objektträger und Heiztisch FP52 bereit, der sich mühelos in ein Mikroskop einfügen lässt. Beim mono- oder binokularen Mikroskopieren wird das Auge durch die Dauerbetrachtung allerdings oft stark überfordert. Der Betrachter riskiert, die entscheidenden Veränderungspunkte zu übersehen. Die Verwendung des Projectina Mikro-Makro-Projektors 4002 erweist sich in solchen Fällen als besonders augenschonend, vergrößert er doch mit seiner Makro-Optik 3-, 10-, 20-, 30- oder 50mal und im rasch auf Mikro-Optik umschaltbaren Betrieb zwischen 50 und 100-mal (bzw. bis 500mal, wenn der 4002 allein eingesetzt wird). Das hell ausgeleuchtete Projektionsbild hat einen Durchmesser von 180 mm. Es kommt damit auch dem Brillenträger stark entgegen oder dem Benutzer, der fotografische Belege seiner Messungen anfertigen möchte.



In jedem Fall wird er sein Präparat ohne Ermüdung beobachten und bis zu drei Temperaturwerte auf der Resultatanzeige des Steuergerätes Mettler FP5 festhalten können.

Leserdienst 29

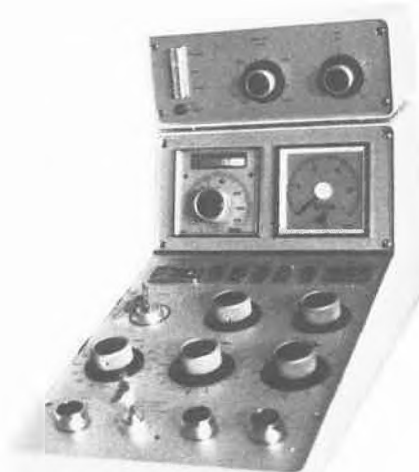
### Neue Gradientensteuerung zur Vetter Hochgeschwindigkeits-Kühlzentrifuge ZK4

Um auf die unterschiedlichen Methoden der Zonenzentrifugation, auf die Art der dazu benutzten Rotoren und auf verschiedene Gradientenformen eingehen zu können, wurde das Vetter Drehzahlregelgerät hergestellt.

Voraussetzung für eine hervorragende Reproduzierbarkeit ist die Möglichkeit, eine variable Drehzahlschwelle zwischen 600 und 1200  $\text{min}^{-1}$  (meist um 1000  $\text{min}^{-1}$ ) zu bestimmen. Dazu notwendig ist die Zeitsteuerung von 1 bis 10 min, mit welcher die Zeit vorgegeben wird, in der ein Rotor

den für den Gradienten kritischen Drehzahlbereich in der Beschleunigungs- und Abbremsphase durchlaufen soll.

Beide Parameter sind bei dem Vetter Drehzahlregelgerät stufenlos einstellbar und gelten für den Hochlauf und die Abbremsung gleichermaßen, so dass die Bedingungen für die Mechanik der Umorientierung während beider Phasen die gleichen sind.



Drei Programme für den jeweils automatischen Ablauf sind durch Drucktastenschalter vorwählbar:

Beogpad-Programm (Reorienting Density Gradient)

Zonal-Programm (für die bei Ultrazentrifugen bekannte Technik mit Zonalrotoren) Vertikal-Programm (speziell für Vertikal-Rotoren oder Schwingbecher-Rotoren).

Leserdienst 30

### Neue, verbesserte Acrodisc® Einweg-Kleinfiltereinheiten

Acrodisc® Einweg-Kleinfiltereinheiten von Gelman bestehen aus einem 25-mm-Membranfilter in einem Filtergehäuse. Die jetzt erhältliche, neue Ausführung weist zahlreiche Verbesserungen auf.



Die hervorstechendsten Eigenschaften dieser Einweg-Kleinfiltereinheiten sind die Einfachheit und Vielfältigkeit im Gebrauch, die Hitzestabilität und die vollständige Transparenz des Polycarbonatgehäuses, die Faserfreiheit und biologische Unbedenklichkeit der gesamten Einheit sowie die Leckdichtigkeit. An der neuen, verbesserten Version sind folgende Neuerungen besonders bemerkenswert:

- Kleinerer Flüssigkeitsverlust als alle anderen, konventionellen Filterhalter;
- Luer-Lock Spritzenanschluss für zuverlässige und dichte Verbindung;
- Neue Tuffryn-HT® Membran ohne Proteinbindungstendenz in den 0,2 und 0,45  $\mu\text{m}$  Einheiten;
- Jede Einheit ist strahlensterilisiert und einzeln in einem neuen, sicheren Blister-Pack untergebracht;
- Neue sterile 5  $\mu\text{m}$  Einheit zur Klar- und Blankfiltration.

Weil Acrodisc® nicht nur preiswerter ist, als alle vergleichbaren Produkte, sondern auch Zeit gewinnen hilft und optimale Sicherheit bietet, ist es die ideale Einweg-Filtereinheit zur Steril- Blank- und Klarfiltration kleiner und kleinster Volumina. Und sollte einmal mitten im Filtrationsprozess das Filter unerwarteterweise plötzlich verstopft sein, so wird es einfach und in Sekundenschnelle durch eine neue, sterile Acrodisc® Kleinfiltereinheit ersetzt.

Leserdienst 31

### Das erste Routine-Mikrocomputer-UV/VIS-Zweistrahlspektrophotometer 552

Perkin-Elmer stellte an der ILMAC '78 dieses neue Gerät vor. Es bietet folgende Vorzüge:

*Tasteneingabe der Geräteparameter.* Einfaches Eintasten der oberen und unteren Messbereichsgrenze auf numerischem Tastenfeld. Ordinatensbereich von  $-0,3$  bis  $3\text{ E}$  mit maximaler Skalendehnung  $0,001\text{ E}$  Vollausschlag. Automatische Konzentrationseichung. Einfaches Eintasten der Wellenlänge, Nachlauf des Monochromators. *Digitalanzeige von Ordinaten- und Abszissenwerten* klar und deutlich auf zwei 4stelligen Leuchtzifferfeldern. Kein mühsames Interpolieren auf Skalen oder mechanischen Zählern. Übersichtliche Anzeige der eingestellten Geräteparameter wie Betriebsart, Monochromatorvorschub, Schreiberformat und Zeitkonstante durch Lichtpunkte. Wechsel der Geräteparameter durch Drücken der entsprechenden Taste.

*Basislinienkorrektur* automatisch nach dem Einschalten für maximale Basislinienabweichung von  $\pm 0,001$  E. Erweiterte Korrekturkapazität auf frei wählbarem Wellenlängenabschnitt mit dem Modul zur Funktionserweiterung.

*Hohe photometrische Genauigkeit* von  $\pm 0,005$  E bei 1 E durch echtes Errechnen der Extinktion aus der Transmission mit dem Mikrocomputer. Keine Temperaturdrift wie bei analogen elektronischen Bauelementen.

*Auflösung* in festen Stufen zu 0,25; 1; 2 und 4 nm Halbwertsbreite, leicht einstellbar auf dem Bedienungsfeld.

*Automatischer Nullabgleich auf Tastendruck.* Mikrocomputer stellt 0 E- oder 100% T-Wert ein. 0% T wird automatisch bei jedem Chopperzyklus überprüft und eingestellt.

*Vorjustierte Lampen für den UV- bzw. VIS-Bereich* ermöglichen das Auswechseln ohne weitere Justage der Lampen. Individuell schaltbare Lichtquellen und automatischer Registrierstopp bei 315 nm, wenn UV-Lampe nicht gezündet.

*Automatischer Lichtquellenwechsel* als Standardausrüstung für durchlaufendes Registrieren ohne störende Sprünge beim Übergang vom sichtbaren in den UV-Bereich.

*Flexibles Schreibersystem* mit dem Kompensationsschreiber 561. Abszissenvorschub pulsgesteuert für exakten Synchronlauf zwischen Monochromator und Schreiberpapier. Ordinatenendnung mikrocomputer-gesteuert: Immer richtige Anpassung des Schreibervollausschlages an gewünschten Bereich. XY-Schreiberanschluss serienmässig.

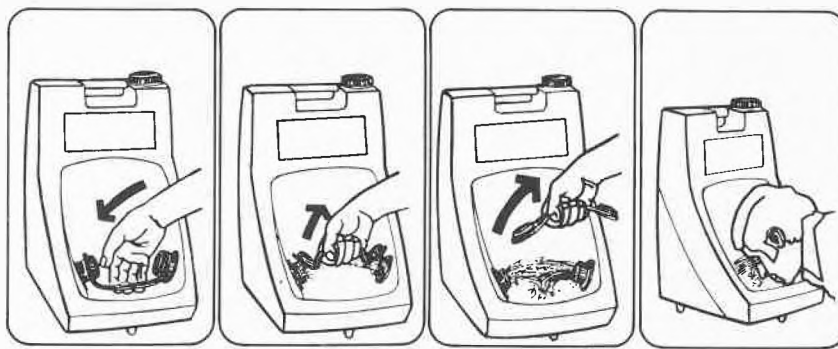
*Modul zur Funktionserweiterung.* Leicht einzusetzendes, preiswertes elektronisches Zubehör zur Funktionserweiterung des 552-Mikrocomputers: Zyklisches Registrieren sequentiell mit Schreiber 561 oder überlagernd mit XY-Schreiber, Derivativspektrale 1. und 2. Ableitung, erweiterte Korrekturkapazität der Basislinienkorrektur und Konzentrationsfaktoreingabe über Tastenfeld.

Leserdienst 32

### Porta-Stream, die transportable Augenwasch-Station

Es ist nicht möglich, überall Augenwasch-Duschen fest zu installieren, wo sie eventuell einmal gebraucht werden könnten. Da bei Augenverätzungen jede Sekunde zählt, ist rasche Erreichbarkeit der Augenwasch-Dusche entscheidend wichtig. Eine noch so gründliche Spülung der Augen hilft nichts mehr, wenn damit zu spät begonnen wird. Bisher hat man sich mit Augenwaschflaschen beholfen, die in Griffnähe aufgestellt wurden. Der Nachteil einer unvollständigen Spülung – wegen der kleinen Wassermenge – wiegt weniger schwer als der Vorteil, sofort handeln zu können.

Die transportable Augenwasch-Station Porta-Stream stellt eine echte Lösung dar,



Riemen mit einer Hand fassen

Riemen nach oben ziehen

Aus beiden Düsen fliesst der Wasserstrahl

Kopf in den Wasserstrahl halten

denn sie vereint die Vorteile einer stationären Augenwaschdusche mit jenen der tragbaren Augenwaschflasche.

Das Fassungsvermögen beträgt ca. 22 Liter. Diese reichen für eine mindestens 4 Minuten dauernde, gründliche Spülung beider Augen.

Das Wasser strömt unter Schwerkraft durch die Düsen aus, die bis zum Gebrauch abgedeckt sind. Wenn sauberes Wasser eingefüllt wurde, sind Störungen im entscheidenden Augenblick ausgeschlossen; vorbeugender Unterhalt ist nicht notwendig. Als Spülflüssigkeit soll gewöhnliches Leitungswasser verwendet werden, nicht destilliertes Wasser.

Zuerst 22 cm<sup>3</sup> Desogen 10% (in jeder Apotheke erhältlich) einfüllen, dann die Station ganz mit Wasser auffüllen. Nach drei Monaten den Inhalt vollständig ausleeren und neu einfüllen.

*Wichtig:* Jede Verätzung gehört nach der durchgeführten Sofortbehandlung in ärztliche, wenn immer möglich, in augenärztliche Hand.

Die Station ist leicht; sie kann auf kleinster Grundfläche in nächster Nähe der Gefahrenstelle platziert werden.

#### Gebrauchsanweisung

Die obenstehenden 4 Abbildungen genügen als Gebrauchsanweisung; sie sind selbst für Analphabeten verständlich.

Die Person, die eine Augenverätzung erlitten hat, ist oft hilflos und muss von Kollegen zur Augendusche geführt werden.

Wenn einmal der Kopf so im Wasserstrom ist, dass beide Augen gespült werden, dann soll die betroffene Person mit Daumen und Zeigefinger jeder Hand die Augenlider offen halten. Das ist wichtig, weil bei zugekrampften Augenlidern die Spülwirkung des Wassers stark reduziert ist.

Beides, das Führen einer Person mit Augenverätzung zur Augenwasch-Station durch Kollegen und das Offenhalten der Augenlider während dem Spülen muss instruiert

werden, damit die sofortige und richtige erste Hilfe tatsächlich gewährleistet ist.

Leserdienst 33

### Neue Ein- und Zweilinienschreiber PM 8251/PM 8252

Diese neuen Registriergeräte von Philips können zur kontinuierlichen Aufzeichnung von einer bzw. zwei Messgrößen zwischen 1 mV und 50 V eingesetzt werden.



Diese Registriergeräte-Serie ist mit 12 kalibrierten Papiergeschwindigkeiten ausgerüstet, dadurch erhöht sich die Vielfalt der Anwendbarkeit für physikalische und chemische Labors.

Selbstverständlich können auch OEM-Wünsche bezüglich Papiergeschwindigkeit und Messbereich berücksichtigt werden.

Leserdienst 34

## Berichte, Informationen

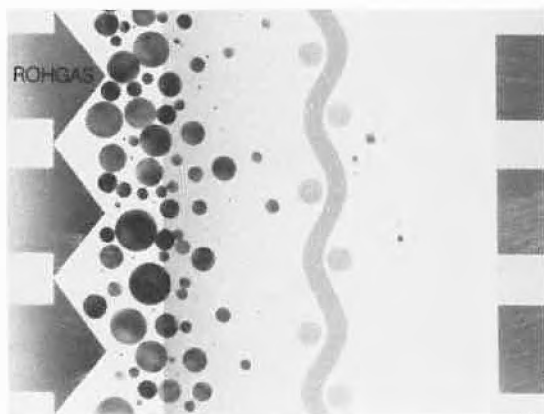
### Öffentliche Lehrveranstaltungen der ETH im Wintersemester

Die Eidgenössische Technische Hochschule hat «Programm und Stundenplan» für das Wintersemester 1978/79 (23. Oktober 1978 bis 23. Februar 1979) veröffentlicht. Wie bereits im letzten Jahr, kann das Publikum grundsätzlich die Veranstaltungen aller Fachabteilungen als eingeschriebene Hörer besuchen. Das Angebot erstreckt sich von



Wirtschaften Sie wirtschaftlicher:

# Mit Heimbach-Filtermedien



Wenn es um Entstaubung, Flüssigkeitsreinigung und Produkt-Filtration geht, ist Wirtschaftlichkeit neben der technologisch einwandfreien Filtration unser oberstes Ziel. Heimbach bietet mit seinem Mehrfaserschicht-Konzept die individuelle, für jeden Verwendungszweck ökonomisch richtige Lösung.

Für nahezu alle Industriebereiche – z. B. für die chemische Industrie ebenso wie für die Zementindustrie. Für die Hüttenindustrie, für Bergwerke, für Bitumen-Mischanlagen etc.

Heimbach bietet die Lösung aller Filtrationsprobleme.

## Heimbach - der Spezialist für Entstaubung, Flüssigkeitsreinigung und Produkt-Filtration



Thomas J. Heimbach GmbH & Co.  
Postfach 566, 5160 Düren 1  
Tel. (0 24 21) 802-247

### Interessenten-Abschnitt

Wir möchten mehr über Problemlösungen in den Bereichen:

- Entstaubung
- Flüssigkeitsreinigung
- Produkt-Filtration
- wissen und bitten um Zusendung des 16seitigen Filterbreviers
- den Besuch Ihres Fachberaters

### Interessenten-Abschnitt

Wir möchten mehr über Problemlösungen in den Bereichen:

- Entstaubung
- Flüssigkeitsreinigung
- Produkt-Filtration
- wissen und bitten um Zusendung des 16seitigen Filterbreviers
- den Besuch Ihres Fachberaters

Name \_\_\_\_\_  
Abt. \_\_\_\_\_  
Firma \_\_\_\_\_  
Branche \_\_\_\_\_  
Telefon \_\_\_\_\_  
Straße \_\_\_\_\_  
PLZ/Ort \_\_\_\_\_

Name \_\_\_\_\_  
Abt. \_\_\_\_\_  
Firma \_\_\_\_\_  
Branche \_\_\_\_\_  
Telefon \_\_\_\_\_  
Straße \_\_\_\_\_  
PLZ/Ort \_\_\_\_\_

L 2/11

Architektur und Ingenieurwissenschaften über Chemie, Pharmazie, Forst- und Landwirtschaft bis zu Mathematik/Physik und Naturwissenschaften. Über das breit gefächerte Angebot der Abteilung für Geistes- und Sozialwissenschaften orientiert ein spezielles Programm; es enthält wieder die im letzten Jahr neu eingeführten Sprachkurse.

Die erwähnten Publikationen und der «Katalog der Lehrveranstaltungen 78/79», der kurze Inhaltsangaben und Hinweise über notwendige Vorkenntnisse enthält, sind im Buchhandel und bei der Rektoratskanzlei der ETH (Hauptgebäude, Rämistrasse 101, 1. Stock) erhältlich. Hörer können sich an der Kasse F 66.5 im ETH-Hauptgebäude einschreiben: Montag-Freitag, 9–11 und 14–16 Uhr (30.10.–3.11.78 auch 16–18 Uhr). Die Einschreibgebühr beträgt Fr. 8.– pro Vorlesungs-, Fr. 12.– pro Praktikumswochenstunde für das ganze Semester. Ab 6.11.78 wird ein Zuschlag von Fr. 1.– erhoben.

Auskunft:

Rektoratskanzlei, Rämistrasse 101, ETH-Zentrum, 8092 Zürich, Tel. 01/32 62 11.

### Lackchemie – Fortschritt, den man sehen kann

Farben und Lacke als schützende und schmückende Oberfläche sind jedermann geläufig; ungezählte Mitbürger gehen selbst mehr oder weniger regelmässig mit Pinsel, Rolle oder Spritzpistole um. Die wenigsten von ihnen ahnen freilich, welches Mass an wissenschaftlicher Arbeit hinter der Produktion von modernen Anstrichmitteln steckt und mit welchem Tempo die Entwicklung auf diesem besonders verbrauchernahen Gebiet der Chemie vorstatten geht.

Zweimal jährlich tauschen die in der Fachgruppe «Anstrichstoffe und Pigmente» der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) zusammengeschlossenen etwa 500 Lackchemiker und Lacktechniker auf gemeinsamen Tagungen ihre Erfahrungen aus und orientieren sich über die jüngsten Entwicklungen. Alle zwei Jahre kommt eine internationale Tagung hinzu. Anlässlich der zweiten diesjährigen Vortragsveranstaltung am 5. und 6. Oktober in Mainz fragten wir den Vorsitzenden der Fachgruppe, Dr. H. Lehmann, Wiesbaden, nach den derzeitigen Schwerpunkten der Forschung und Entwicklung bei Farbe und Lack.

Auch die Lackforschung wird stark von den aktuellen Fragen der Rohstoff- und Energiesparnis und der Umweltfreundlichkeit bestimmt. Vier wesentliche Arbeitsgebiete zeichnen sich ab. Da ist zunächst die Forderung nach Verminderung des Anteils von Lösungsmitteln in Lacken. Sie wird am radikalsten durch den Verzicht auf jegliches Lösungsmittel erfüllt; das Ergebnis sind die trockenen Pulverlacke, die auf die

Werkstoffe im elektrischen Feld aufgesprüht werden, haften bleiben und durch Hitze gewissermassen aufgebrannt werden. Bei einem anderen neuen Lack-Typ, den «High solids», hat man auf Lösungsmittel zwar nicht ganz verzichtet, aber den Anteil an festen Bestandteilen gegenüber herkömmlichen Lacken wesentlich erhöhen können. Sehr intensiv befasst sich die Forschung mit dem Ersatz organischer Lösungsmittel durch Wasser. Der Verbraucher spürt diese Entwicklung daran, dass seit einiger Zeit neben den längst bekannten wasserverdünnbaren Dispersionsfarben für innen und aussen zunehmend auch Dispersionslacke auf wässriger Basis für den Anstrich von Holz und Metall angeboten werden.

Auf Rohstoffersparnis zielt der Ersatz natürlicher Öle in Lackfarben durch organische Substanzen auf Erdölbasis ab. Zur Zeit gehen weltweit noch grosse Mengen natürliche Öle, wie Soja-, Lein- oder Ricinusöl, in die Lackverarbeitung, die sinnvoller für die menschliche Ernährung verwandt werden könnten, und die auch nicht stets in gleicher Qualität und der erforderlichen Menge zur Verfügung stehen.

Ein weiteres Forschungsziel ist es, bei Erhaltung der Qualität mit weniger Rohstoffen, zum Beispiel Pigmenten, auszukommen. Die Herstellung von Rohstoffen erfordert einen hohen Energieaufwand; hier zeichnet sich also eine echte Möglich-

keit auf, Energie – und damit natürlich auch Kosten – zu sparen.

Das vordringlichste Ziel der Lackchemie aber bleibt die Entwicklung immer noch besserer Produkte und Verfahren für den Oberflächenschutz: noch grössere Widerstandsfähigkeit gegen mechanische, klimatische und chemische Einflüsse, noch besserer Korrosionsschutz. In der Tat sind Produkte, mit denen sich volkswirtschaftliche Werte noch wirksamer schützen lassen, der beste Beitrag zur Einsparung von Rohstoffen und Energie und letztlich auch zum Umweltschutz.

In den Laboratorien der Lackfabriken nehmen die Qualitätsprüfungen grossen Raum ein. Die Einwirkung von Sonnenstrahlen, Hitze, Kälte und Nässe wird in besonderen «Klimasimulatoren» geprüft, Schlag- und Scheuerbeständigkeit werden unbarmherzig getestet. Deutsche Unternehmen unterhalten darüber hinaus überall in der Welt eigene Prüfstationen, auf denen Farbproben monatelang den örtlichen Witterungsverhältnissen ausgesetzt werden. Und wer schliesslich weiss, dass man nicht nur ganze Häuser, sondern selbst ganze Siedlungen zu Versuchsobjekten für neue Anstrichmittel macht, der wird vielleicht den Preis für eine Dose Farbe oder Lack künftig mit anderen Augen sehen. Er wird verstehen, dass Qualität nicht von ungefähr kommt und letztlich ihren Preis hat. Das hat auch eine Untersuchung der

Stiftung Warentest bei Dispersionsfarben ergeben: Die allzu billigen Sorten handelten sich das Prädikat «mangelhaft» ein.

### USA: Neues Kohleverflüssigungsverfahren

Der amerikanische Chemie-Konzern Dow Chemical Inc. hat kürzlich vor der Presse ein neues, in den eigenen Forschungslaboratorien entwickeltes Verfahren für die Kohleverflüssigung angekündigt. Im Gegensatz zu anderen bekannten Prozessen, soll das neue Verfahren wesentlich wirtschaftlicher sein, indem aus einer Tonne Kohle rund 3 bis 4 Barrel synthetisches Öl hergestellt werden können. Wie der Konzern weiter mitteilte, soll das neue Verfahren bereits im Jahre 1990 kommerziell im grosstechnischen Einsatz genutzt werden.

### Arzneimittel-Regelungen in der EG

Welche Regelungen für die Arzneimittel in der EG bestehen, geht aus einer Publikation der EG-Kommission hervor, herausgegeben vom Amt für amtliche Veröffentlichungen, Postfach 1003, Luxemburg. Dargestellt werden ein Ratsbeschluss und fünf Ratsrichtlinien, vorgestellt wird der Ausschuss für Arzneispezialitäten (Geschäftsordnung, Mitteilung an die Hersteller und Importeure von Arzneispezialitäten, Antrag auf Genehmigung für das Inverkehrbringen von Arzneispezialitäten).

## Chemie-Wirtschaft

### Stand der chemischen Industrie in der Schweiz

Anlässlich einer Pressekonferenz der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) äusserten sich verschiedene Exponenten dieses Industriezweiges zur wirtschaftlichen Lage der Chemie. Wie alle anderen schweizerischen Exportindustrien verschlechtert sich auch in der Chemie zusehends die Lage auf den Weltmärkten. Wie der Präsident der SGCI, Herr Dr. A. Hartmann, in seinem Einführungsreferat ausführlich erläuterte, werden umfangreiche Anstrengungen zur Kosteneinsparung durch den Höhenflug des Schweizerfrankens weitgehend zunichte gemacht. Während die niedrige Inflationsrate anfänglich noch zu einer Verbilligung der Produktionskosten beitrug, übertreffen seit 1977, ganz besonders aber in diesem Jahr, die negativen Seiten des Aufwertungstrends die kostendämpfenden Elemente in beträchtlichem Masse. Für eine Industrie mit einer hohen Wertschöpfungsquote ist die Preisverbilligung bei den zugekauften Rohstoffen und Zwischenprodukten nur von zweitrangiger Bedeutung, machen die Rohstoffe doch nur zirka 10% der Herstellungskosten aus. Die übrigen Kostenelemente, vor allem die

Arbeitskosten und die Amortisationen, beziehungsweise Investitionen, wie auch die Energie- und Transportkosten, die einen ganz beträchtlichen Teil einnehmen, sind aber entweder konstant geblieben oder haben sogar einen leichten Anstieg erfahren. Daneben droht noch die Gefahr eines zusätzlichen Kostendrucks durch die geringe Kapazitätsauslastung. Da die momentane Währungssituation keine Verbesserung in Aussicht stellt, muss in diesem Jahr mit noch höheren Währungseinbussen als 1977 gerechnet werden. Demgemäss wird das Jahresergebnis kaum besser, vielleicht sogar schlechter ausfallen als das vorjährige.

Abschliessend nahm Dr. Hartmann Stellung zu den Aussichten des Standorts Schweiz für die chemische Industrie. Dabei betonte er, dass es dank des Spezialitätencharakters ihrer Erzeugnisse bisher möglich war, sich trotz widriger Umstände an dem bisherigen Standort zu behaupten. Für Massenprodukte können die Standortnachteile gegenüber ausländischen Produzenten jedoch nicht mehr kompensiert werden. Dies bedingt, dass gewisse Produkte nicht mehr in der Schweiz hergestellt werden können, sondern von ausländischen Konkurrenten übernommen werden oder die Produktion von der Schweizer Firma

ins Ausland verlegt werden muss. Das heisst für die Schweiz, dass die chemische Industrie auch künftig nur noch Produkte exportieren kann, die einen hohen Innovations- und Veredelungsgrad aufweisen.

### Von Roll baut BRD-Geschäft aus

Im Rahmen des gezielten Ausbaus der Exporttätigkeit wurde die Verkaufsorganisation der Von-Roll-Gruppe in der Bundesrepublik Deutschland neu gegliedert und ausgebaut.

Die bisher vorab auf dem Gebiete der Umwelttechnik erfolgreich tätige BRD-Verkaufsniederlassung in Frankfurt am Main soll in Zukunft die gesamten Interessen der Von-Roll-Gruppe auf diesem für das Unternehmen wichtigsten Auslandmarkt aktiv vertreten.

Zu diesem Zwecke wurde einerseits der bisherige Firmenname «Von Roll Gesellschaft für kommunale und industrielle Anlagen mbH» in «Von Roll GmbH» abgeändert und andererseits die Verkaufsorganisation durch einige Fachverkäufer personell wesentlich verstärkt. Gleichzeitig wurde in Düsseldorf eine Zweigniederlassung errichtet.

# Forschung, Wissenschaft

## The Significance of Isomerism and Complexity of Composition, on the Performance of Triaryl Phosphate Plasticisers in PVC\*

Angus J. Duke\*\*

Ciba-Geigy, Manchester, UK

### Abstract

The effectiveness, as PVC plasticisers, of alkylsubstituted triaryl phosphates of various isomer distributions and increasing degrees of complexity of composition, are assessed. The complexity factors in such mixture products include molecular symmetry / dissymmetry, relative distribution of substituted aryl groups between phosphate molecules, substituent positional isomerism, extent of concurrent polysubstitution on the aryl groups, and ultimately contributions of alkyl substituents of different sizes. The most important factors are shown to be substituent positional isomerism, coupled with degree of (mono)-substitution. This applies both for physical properties, such as plasticiser efficiency and especially low temperature flexibility, and the partially correlated fluid viscosity properties, and also for chemically-controlled stabilities, e.g. colour stability, compatibility in light. Secondary, but still important, factors are content of poly-substituted aryl groups, and distribution of substituent content between phosphate molecules—this latter primarily to ensure adequate low temperature fluidity of the liquid plasticiser. Poly-substituted content also appears to have some positive effect on light stabilities. Meta isomer contents, at least of methyl, ethyl or isopropyl groups, give very favourable effects on low temperature flexibilities. However, significant meta contents result in severe deterioration of the colour stabilities and compatibilities of PVC compositions. The preferred substituent type is shown to be orthoisopropyl, accompanied by substantial levels of unsubstituted phenyl groups, and a small content of polysubstitution.

### Introduction

Plasticisers are commonly considered as single chemical entities. To vary their performance, they are usually mixed with different plasticiser types, as when phthalates are partially replaced by phosphates to gain fire retardancy or to speed up compounding operations, in preference to adjusting the composition of any one plasticiser. However, most technical plasticisers (bar di-(2 ethylhexyl)esters) are themselves fairly complex mixtures. The significance of this, for their performance in plasticising PVC, has been but little explored.

Triaryl phosphate plasticisers have always been highly complex mixtures. While they were made from the so-called "tar acids" assessment of the effect of this complexity was difficult, as the tar acids were of rather variable composition, and also contained non-phenolic

contaminants. The advent of "synthetic" triaryl phosphates (CIBA-GEIGY REOFOS® \*\*\*) in the late '60s allowed more meaningful study, as their composition was more controllable, and their performance properties therefore less influenced by minor components of unknown nature.

Since the invention of REOFOS, CIBA-GEIGY have developed a great deal of data on the effect of the various molecular components present on the performance of molecularly complex isopropylated and butylated triaryl phosphates. Some of this data is used herein, to illustrate the ways in which plasticiser compositional complexity can affect performance in PVC. It will be seen that, at each level of increase of complexity, some positive advantage is gained: the commercial mixture plasticisers are thus technically superior to potential "equivalent" purer structures or compositions, and are not simply cheap technical crudes.

The introduction of synthetic feedstocks has also corrected various apparently inherent defects of the older triaryl phosphates based on by-product tar acids, in particular their poor colour stabilities.

A commercial triaryl phosphate (TAP) plasticiser is produced by phosphorylation of a mixture of mono-, di- and (even) tri-alkyl phenols, of various isomers, and with the various phenols distributed at random amongst the resulting TAP molecules. In consequence, six relevant levels of molecular complexity can be distinguished—as in table 1. Effects observed, at these various levels of complexity, will be examined successively.

### Physical and efficiency properties

#### 1. Symmetrical TAPs

Several of these pure compounds are solids (table 2) and therefore inefficient even if they could be incorporated into PVC, as they tend to crystallise in the PVC, and thus lose effectiveness on ageing. The effect of positional isomerism of the alkyl phenyl groups is already evident, predominating even over the nature of the alkyl substituent. The major influences of isomer type are on liquid viscosities (fig. 1) (meta giving the lowest viscosities and ortho the highest), and on the low temperature flexibility (tables 3 and 4), for which meta is far more effective, with para isomers being worst.

\* Presented at the 6th International Macromolecular Symposium at Interlaken, June 8/9, 1978.

\*\* Dr. A. J. Duke, CIBA-GEIGY Plastics and Additives Company, Tenax Road, Trafford Park, Manchester M17 1WT, England.

\*\*\* REOFOS is a CIBA-GEIGY registered trade mark.

Table 1: Levels of TAP composition complexity.

1. Symmetrical single molecule, (from one phenol)	e. g. TPP, TmCP,	$(C_6H_5O)_3PO$ $(m-MeC_6H_4O)_3PO$ $(o-i-PrC_6H_4O)_3PO$
2. Unsymmetrical single molecule, (from two phenols).	e. g. oCDP,	$(o-MeC_6H_4O)(C_6H_5O)_2PO$ $(p-t-BuC_6H_4O)_2(C_6H_5O)PO$
3. Randomized mixture of four molecules, from phosphorylation of two mixed phenols: most usually phenol itself, plus one mono-alkyl phenol.	e. g.	$(o-i-PrC_6H_4O)_x(C_6H_5O)_{3-x}PO, 0 < x < 3$
4. As 3 above, but containing isomeric forms of the alkyl phenol.	m/pTCP,	$(m-MeC_6H_4O)_x(p-MeC_6H_4O)_{3-x}PO, 0 < x < 3$
5. As 4 above, but containing also polysubstituted (di and/or tri-substituted) aryl groups.	e. g. Commercial CDP,	$(m/p-MeC_6H_4O)_x(C_6H_5O)_{3-x}PO, x = 0-3, \text{ average } 1.$
6. Mixtures containing also various alkyl groups.	e. g. REOFOS, PXP, Commercial TXPs,	$(i-Pr_xC_6H_{5-x}O)_3PO, x = 1,2(3),$ x differing in various aryls. Similar types, from sec- or tert-butylated phenol. $(C_6H_5O)_x(Me_2C_6H_3O)_{3-x}PO, x = 0-3$ $(C_aH_{2a+1})_xC_6H_{5-x}O)_3PO, a = 0 - \text{ca. } 4,$ x = 1,2(3), a and x differing in various aryls.

Table 2: Symmetrical TAP melting points.

$(C_6H_5O)_3PO$	49°C
$(p-MeC_6H_4O)_3PO$	78°C
[but $(o-MeC_6H_4O)_3PO$ - 19°C] [ $(m-MeC_6H_4O)_3PO$ - 31°C ] *	
$(o-i-PrC_6H_4O)_3PO$	+ 34°C
[but $(m-i-PrC_6H_4O)_3PO$ - 50°C] [ $(p-i-PrC_6H_4O)_3PO$ - 38°C ]	
$(p-t-BuC_6H_4O)_3PO$	+ 101°C
$(2,3-Me_2C_6H_3O)_3PO$	61°C
$(2,5-Me_2C_6H_3O)_3PO$	80°C
$(3,4-Me_2C_6H_3O)_3PO$	72°C
$(3,5-Me_2C_6H_3O)_3PO$	44°C

\* Ref. [1].

Table 3: Relative effects of alkyl type and of isomer, on efficiency properties in PVC, for symmetrical TAPs. (I, x = 3).

R	Me	Et	i-Pr	t-Bu
IRHD, 54 p.h.r.:	Meta	-	84.5	-
	Para	ca. 82	98	> 99
Clash & Berg (°C, 82 p.h.r.)	Meta	-20	-36	-28
	Para	ca. -7	-	> +20

Table 4: Effect of isomer, alone, on efficiency in PVC, for symmetrical TAPs. (I, x = 3).

R	p.h.r.	ortho	meta	para
Me Clash & Berg, °C	60	-5	-11	+2
Shore hardness, 40°C	60	78	80	80.5
T.S., Kg/mm <sup>2</sup>	60	2.17	2.35	2.24
$\epsilon_B$ , %	60	266	255	272
i-Pr IRHD, 23°C	54	97	84.5	98
Clash & Berg, °C	82	-9	-28	-4

TCP data, Ref. [1].

The effect of isomer on plasticisation efficiency at normal temperatures is far less (table 4), and at such temperatures, meta isomer is not uniformly best. With the equal number of alkyl groups per phosphate molecule (three), tertiary-butyl imparts significantly worse

efficiency than is given by lower alkyl substituents (table 3).

However, those pure symmetrical TAPs which are not solids, are costly and difficult of access. Practical, economic and handleable liquid plasticisers have more complex compositions.

## 2. Unsymmetrical molecularly-pure TAPs.

Asymmetry commonly lowers melting points. In our studies, the second aryl introduced has usually been an unsubstituted phenyl, giving TAPs of formula:



A higher proportion of unsymmetrical TAPs are liquids than is the case for the symmetrical TAPs, but nevertheless, several are still solids (in contrast to literature statements: table 5). Other effects of the reduction in

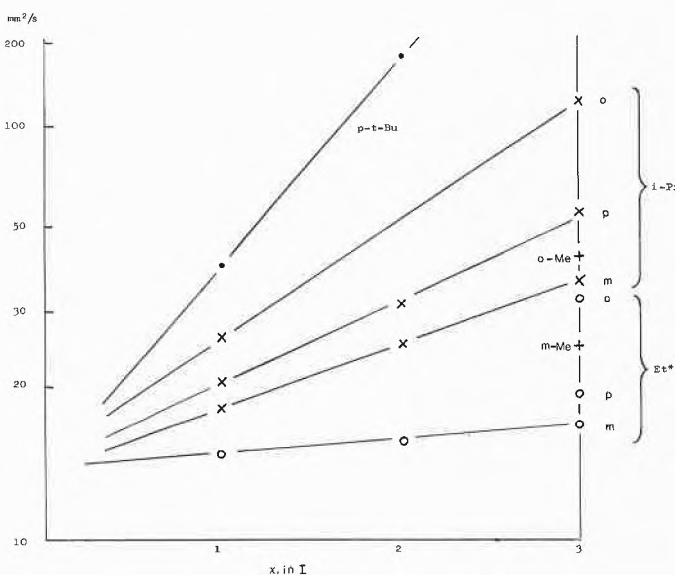


Fig. 1: Viscosity of phenyl/alkyl phenyl unsymmetrical TAPs, plotted as if blends of triphenyl phosphate with the corresponding symmetrical trialkyl TAP. \* ref. [2].

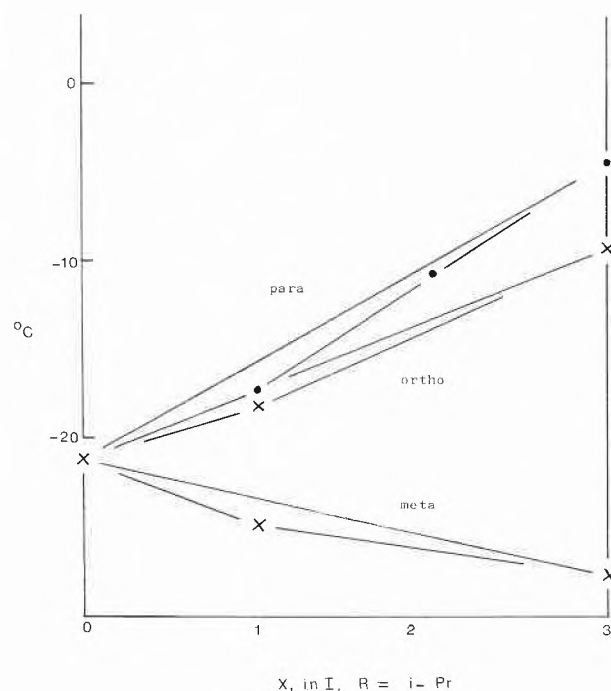


Fig. 2: Effect of introduction of a second aryl group (phenyl), yielding unsymmetrical structures, on low temperature flexibility in PVC (Cash & Berg temperatures, 82 p.h.r.).

the degree of alkyl substitution are shown in fig. 1 and 2.

As phenyl groups replace alkyl phenyl groups, viscosity decreases more than proportionately, the decrease being loglog-linear, as if two separate fluids were being blended (fig. 1). Meta isomers continue to give lowest viscosities, and viscosities of ortho isomers are much higher than those of equivalent para isomers. The lowest viscosities are found in the meta ethyl series: even incomplete tertiary-butyl substitution gives viscosities much higher than occur in the isopropyl series.

Table 5: Unsymmetrical TAP melting points.

(p-i-PrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PO	28 °C
(p-t-BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PO	31 °C
(p-t-BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O)PO	41 °C

Low temperature flexibility also improves as phenyl groups are introduced, in parallel with the decline in liquid viscosity (unless the initial values are outstandingly good, as with meta isopropyl). Fig. 2 shows that for Clash & Berg temperatures, again, the improvement is slightly more than in proportion to the introduced phenyl content. For low temperature flexibility, however, isomer type remains as important as, or more so than, the extent of alkyl substitution.

The plasticising efficiency in PVC at normal temperatures also improves as alkyl phenyl groups are progressively replaced by unsubstituted phenyl groups, this effect being greater with the higher alkyl types, v.i. The decrease in molecular weight concurrently slightly worsens volatility-related properties, however.

### 3. Randomised phenyl/alkyl phenyl distribution

Unsymmetrical pure structures are even more costly to produce than symmetrical ones. Economic production nowadays demands co-reaction of two phenols, mixing them before phosphorylation. This produces a TAP in which the two aryl substituents are randomly distributed amongst the phosphate molecules, the product being a mixture of triphenyl phosphate, di-phenyl mono-alkylphenyl phosphate, phenyl bis-alkylphenyl phosphate and tris-alkylphenyl phosphate molecules. Fortunately, the more costly 2-stage phosphorochloridate routes, required for synthesis of pure unsymmetrical types, prove completely needless (and in fact undesirable) for production of efficient plasticisers.

In such "randomised" mixtures, the problem of crystallisation is usually overcome: seeds of pure unsymmetrical components tend to dissolve in the product mixtures. However, randomisation has very slight, if any, effect on efficiencies or viscosities. Table 6 shows the very small further effect on viscosities on randomising meta cresyl di-phenyl phosphate, and table 7 the lack of any systematic trend on randomising various isomeric phenyl/isopropylphenyl phosphates.

Table 6: Lack of effect of randomizing aryl groups, on viscosities of meta-cresyl diphenyl phosphate (I, R = Me, x = 1: mm<sup>2</sup>/s).

	25 °C	37.8 °C
Unsymmetrical single molecule	29.7	16.6
Mixture with randomized aryl groups	29.5	16.45

Table 7: Liquid viscosities, of unsymmetrical and randomized phenyl/isopropylphenyl phosphates (I, R = i-Pr: mm<sup>2</sup>/s at 25 °C).

x	1		2	
	Unsymmetrical	Randomized	Unsymmetrical	Randomized
Ortho	52 *	47.4	-	125.4
Meta	32.5	39.6	48.1	49.6
Para	solid	39.0	59 *	68.5

\* extrapolated.

Fig. 3 shows, on comparison with figure 2, that there is also negligible further effect on low temperature flexibilities on randomisation: however, the randomised materials provide no worse Clash & Berg temperatures than do the pure unsymmetrical equivalent TAPs, and the slight improvement, relative to linear interpolation between the values given by the appropriate two symmetrical TAPs, is still evident—and not confined to isopropyl substitution. Randomisation allows more flexibility in the choice of the extent of alkyl substitution, this being no longer restricted to exactly 1 or 2 (or 3) alkyls per molecule. This flexibility is important, allowing adjustment of exact degree of alkyl substitution to obtain compromises for particular applications, between efficiency at normal temperature or rates of gelation (which worsen as substitution and thus molec-

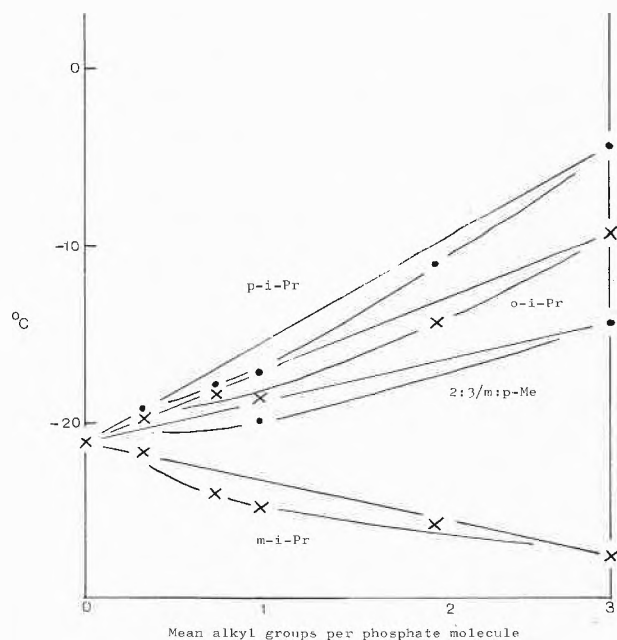


Fig. 3: Influence of phenyl:alkylphenyl ratio, and of isomer, on low temperature flexibility in PVC, in randomized compositions (Clash & Berg temperatures, 82 p.h.r.).

ular weight increases) and properties improved by increasing molecular weight or alkyl (non-polar) content, such as volatility or electrical properties.

Table 8: Clash & Berg temperatures\* of blends of symmetrical structures (only), versus randomized compositions of equivalent isopropyl content (I, R = i-Pr: 82 p.h.r., °C).

x	0	1	1	3
		Blended symmetrical TAPs	Coreacted (randomized) TAPs	
Ortho	- 18	- 9.5	- 13	- 2.5
Meta		- 18.5	- 20.5	- 24
Para		- 9	- 10.5	+ 0.5

\* Results in this table are *not* determined by B.S. technique, and are therefore only comparable amongst themselves.

Randomised TAPs may also be compared with blends of two symmetrical TAPs, having equal average alkyl substitution and of the same isomeric type (table 8). Such blends, being two steps less complex due to absence of unsymmetrical structures, give worse low temperature flexibilities.

#### 4. Effects of mixing alkyl phenyl isomers

For physical efficiency in randomized phenyl/alkylphenyl TAPs only meta isopropyl (or ethyl) substitution has yet shown any clear advantage, when replacing an unsubstituted phenyl group. However, in view of the serious oxidative stability problems associated with the presence of meta substituents (v.i.) it was interesting to explore the effect of mixing alkylphenyl positional isomers in already randomized TAP compositions. Such blending of isomers gives rise to another slight

decrease in viscosity, relative to values interpolated (as blends) between randomized single isomer compositions (fig. 4).

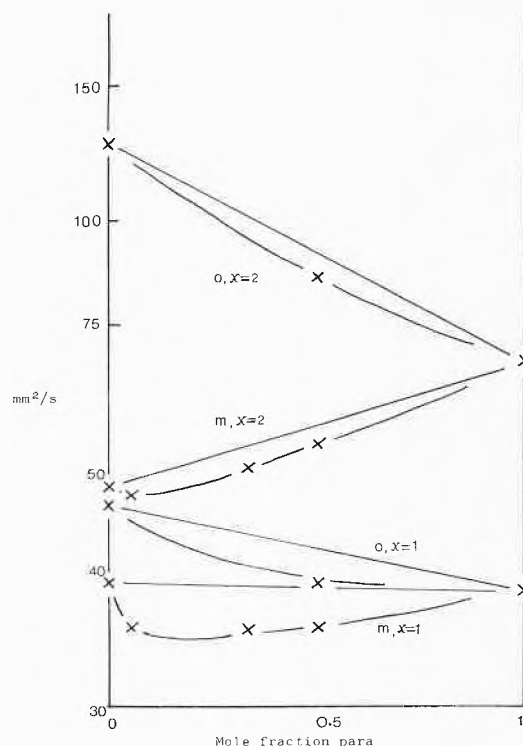


Fig. 4: Variation of viscosity (25°C) with isomeric ortho:para and meta:para ratios, in co-reacted phenyl/isopropylphenyl TAPs.

However, on this occasion, this decrease is no longer paralleled by any further improvement in conferred low temperature flexibility of derived PVC compositions: fig. 5 shows that mixed isomer products give almost exactly the Clash & Berg values expected from interpolation.

Even at this level of complexity, the content of meta isomer is of more significance, in controlling low temperature flexibility properties, than are the isomeric natures of the other alkaryl groups present. Fig. 6 shows the substantially linear dependency of Clash & Berg temperature on meta content of various commercial and semi-commercial tricresyl phosphates. Even when other alkaryl groups present are in a majority, their isomeric nature has relatively little influence.

#### 5. Poly-substituted content

The introduction of a limited content of poly-substituted aryl groups is an inevitable consequence of the (commercial) use of unseparated alkylated phenol products for phosphorylation. The small poly-substituted components, at least in the "alkylated" isopropylated and tertiary-butylated series, leave viscosities at equal average alkyl content lower than are predicted from those of corresponding pure unsymmetrical TAPs. The variation of viscosity with temperature is also less

(table 9): this latter effect is perhaps of more importance for hydraulic fluid than for plasticiser uses, but is probably significant, in view of the correlation of low temperature flexibilities in PVC with fluid viscosity index (v.i., and figure 8).

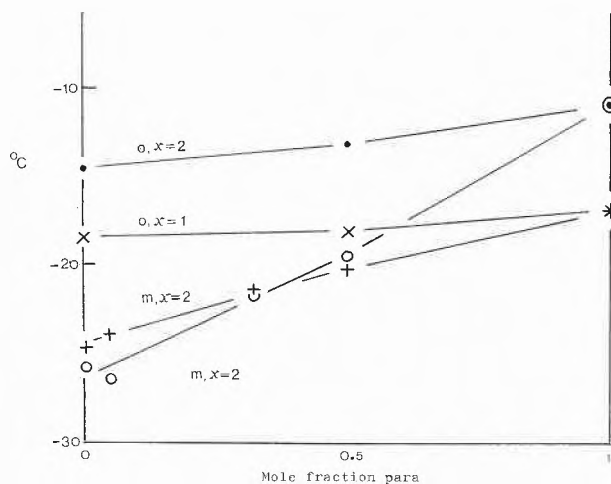


Fig. 5: Variation of 82 p.h.r. Clash & Berg temperatures with isomer ratios, in co-reacted phenyl/isopropylphenyl TAPs.

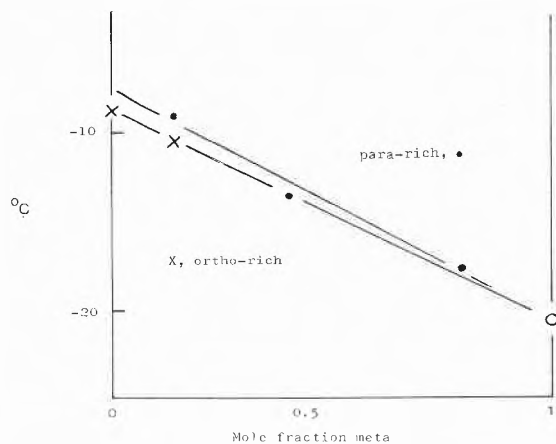


Fig. 6: Effect of meta content on Clash & Berg temperatures of isomeric tricresyl phosphates, with varying other isomeric and non-isomeric aryl components. 82 p.h.r.

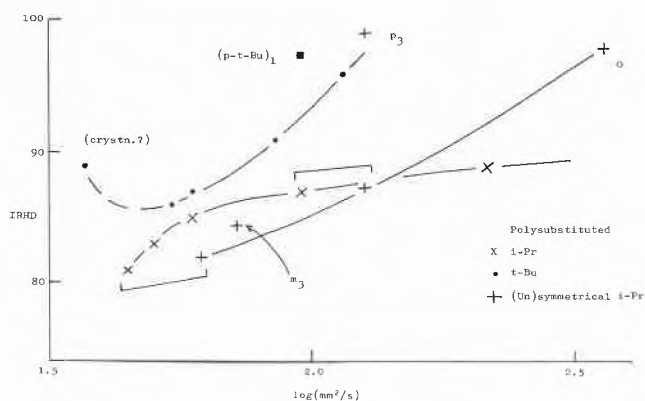


Fig. 7: Plasticising efficiency versus log viscosity (25°C) for poly-substituted (isopropylated and tertiary-butylated) TAPs, and symmetrical and unsymmetrical equivalents. 54 p.h.r.

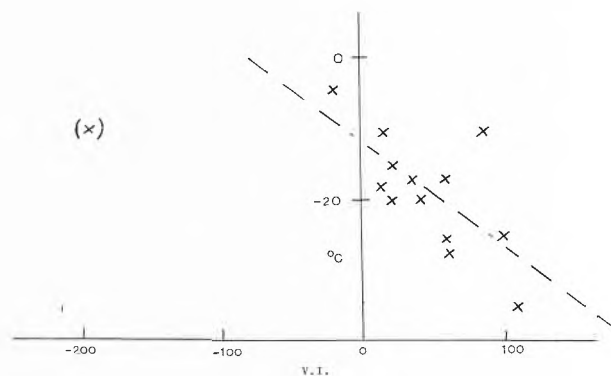


Fig. 8: Correlation of Clash & Berg temperatures in PVC (82 p.h.r.) with liquid Viscosity Index, for compositions of symmetrical, randomized, isomeric, polysubstituted, and various alkyl types (Correlation coefficient of L.R.,  $r = -0.68$ ,  $p \sim 99\%$ , omitting extreme left hand point).

Table 9: Effect of polysubstituted components, from phosphorylation of whole alkylated phenol products, on liquid viscosity properties, relative to unsymmetrical single molecule TAPs of equal alkyl content.

R in I	x	Type	Isomer	Viscosity mm <sup>2</sup> /s at 37.8°C	ASTM slope.
i-Pr	1	Unsymmetrical	ortho	26.2	0.844
			para	20.9	0.810
t-Bu	1	Polysubstituted	ca. 80% ortho	22.7	0.831
			> 95% para	36.7	0.840
			> 95% para	178.4	0.886
t-Bu	2	Unsymmetrical	para	178.4	0.886
			> 95% para	131.7	0.871

Polyalkyl content usually seems to improve softening efficiency. Normal temperature efficiency properties appear to be affected more than low temperature flexibilities. Table 10 shows the overall clearly beneficial effect of the poly-substituted level of complexity, on efficiency in PVC, when compared with symmetrical pure TAPs. Table 11 illustrates further that poly-substituted TAPs also show advantages relative to corresponding unsymmetrical pure TAPs.

Table 10: Efficiency in PVC, of polysubstituted TAPs (from alkylation) versus equivalent symmetrical single molecule TAPs. Average composition, one alkyl per aryl.

Alkyl	Property	p.h.r.		Poly-substituted*	
		ortho	para		
i-Pr	IRHD, 23°C	54	97	98	
		82	70	66	
t-Bu	Clash & Berg, °C	82	-9	-4	ca. -5
	T.S., MN/m <sup>2</sup>	100	-	16.3	15.9
	$\epsilon_B$ , %	100	-	90	260
	$\epsilon$ (load max), %	100	-	12	260

\* Compositions (%): i-Pr: Phenol, 17; ortho, 33; para/meta, 14 (meta < 1); di, 29; tri, 7. t-Bu: Phenol, 7; ortho, 2; para, 75; 2,4-di, 16.

Table 11: Efficiency in PVC, polysubstituted versus unsymmetrical TAPs: average composition, one tertiary-butyl per phosphate molecule. 54 p.h.r.

	IRHD	T <sub>3</sub> (°C)	100% modulus (MN/m <sup>2</sup> )
Unsymmetrical single molecule	97.5	19	18.4
Polysubstituted (alkylated)	91.5	14.5	15.8

Table 12: Clash & Berg temperatures for isopropylated (poly-substituted) TAPs, versus equivalent isomeric isopropylphenyl/phenyl mixture compositions. °C, 82 p.h.r.

Average isopropyl groups per phosphate molecule.	Type	
	Isomeric (Interpolated, assuming 80% ortho, 20% para)	Polysubstituted (by alkylation)
1	-18.5	-15 -- 17.5
2	-14	-11.5-- 15

Introduction of poly-substitution can yield slight improvements relative to randomised mono-alkyl types. However, in the practically significant range of isopropyl contents, as used in commercial REOFOS, the effect of polysubstituted residues on efficiency properties may be marginally negative, as is shown by table 12, at least for low temperature flexibilities. Efficiency benefits of poly-substituted content are generally more evident at higher alkyl contents. For operational reasons, our production units tend to make TAP of a somewhat higher degree of poly-substitution complexity than is obtained from laboratory experiments. It seems plausible that the *slightly* lower viscosity at equal alkylation level we often observe on plant product, with associated improvements in related properties such as gelation rate (clear point), may be due to this slightly greater complexity.

#### 6. Various alkyl content

The effects of mixing different alkyls have not been fully evaluated, and need more study. The properties imparted in PVC by TAPs containing mixed various alkyls are probably mostly controlled by the specific alkyl types present, rather than by interactions, as the differences between different alkyl types are much larger than any mixture effects found so far.

As has been noted, tertiary-butyl substituents give much higher viscosities than are found with lower alkyls: isopropyls give viscosities more comparable to those of methyl TAPs. Higher viscosities are expected to give rise to worse efficiencies, as is found (e.g. at polysubstituted level, fig. 7). Tertiary-butyl TAPs give comparable efficiencies to isopropylated ones, only when the viscosity of the former type is lower. The tertiary-butylated TAPs become less efficient as viscosity increases, whereas the efficiency of isopropylated types remains good, even at rather high viscosities. The

isopropylated series is therefore less critical than the tertiary-butylated, as to alkyl contents giving efficient plasticisation, leaving more flexibility in choice of alkyl level to optimise properties controlled by molecular weight or polarity (volatility, fire retardance, gelation rates, etc.) for particular uses.

The apparent superiority of the pure unsymmetrical orthoisopropyl cases in fig. 7, over alkylated commercial types of equal viscosity, is due solely to the higher viscosity of the purer structures: bracketed pairs of points have equal isopropyl contents.

Secondary butyl groups generally give properties closer to those given by isopropyl than to those with tertiary-butyl, at equivalent carbon contents.

The greatest effects of mixture composition, upon both viscosity *and* low temperature flexibility, are by way of alkyl content and isomer type. Therefore, the correlation previously suggested by H. Jones [3], of low temperature liquid viscosity and/or viscosity index with low temperature flexibility, broadly holds for TAPs (fig. 8). This may imply that some microscopic plasticiser-rich "phase" still exists in the plasticised PVC, so that intermolecular interactions between plasticiser molecules still provide an effective "plasticiser viscosity": this supports "two-phase" models for plasticised PVC.

Overall, the effect of randomisation of distribution of the available aryl groups in a TAP is to somewhat lower viscosities, and thus also to lower minimum handling temperatures (pour points), as well as crystallisation temperatures. However, low temperature flexibilities in PVC are not improved significantly over those realised with equivalent unsymmetrical pure structures (where such exist). Softening efficiency at ambient temperatures is sometimes aided by poly-substitution, most significantly at alkyl contents giving inherently less good efficiencies.

#### Chemical stability properties, discolouration, and light induced incompatibility

For chemically-controlled properties, the nature of the alkyl substituent, and probably also the degree of alkyl substitution of the TAP molecule, was expected to be controlling. This expectation is surprisingly overridden by effects due to alkyl positional isomerism.

Table 13: Influence of isopropyl aryl isomer on fluid oxidation/corrosion test behaviours (Oxygenated, 218.3°C, 48 h, in presence of antioxidant, copper deactivator, and metals).

Composition	Change in 37.8°C viscosity, %	Change in acid value, mg/KOH/g
(o-i-PrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> PO	4	0.0
(m-i-PrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> PO	850	12.2
Polysubstituted: { Phenol 54 Ortho 29 Meta/para 10.5 di/(tri) 6.5 }	4	0.0 <sub>s</sub>

Table 14: Influence of light on PVC containing isopropyl TAPs: 180 h FSB exposure to fluorescent sunlamp/blacklamp combination.

(i-PrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> PO			Randomized, average one isopropyl group per phosphate molecule.
Colour stability	Exudation	I.R. C=O in exudate	Colour stability.
Ortho	Off-white	Nil	Off-white
Meta	Brown	Copious	Dark yellow
Para	Fawn	Slight	Light yellow

The inherent stabilities of the fluids can conveniently be assessed outside PVC from the results of standard hydraulic fluid tests. Table 13 shows that ortho-isopropyl TAPs are markedly more oxidatively resistant than their meta isomers. The worse chemical stability, thus indicated for the meta isomer, is paralleled by its severely worse behaviour in PVC exposed to light (table 14). Only ortho-rich isopropylated TAPs give satisfactory colour stability. The problem of discolouration of the other isomers is worsened, particularly in the case of meta isomers, by the development of gross incompatibility with the PVC on exposure to light: pools of orange to brown exudate appear on the surface of the PVC. Since this comparison is within a series of isomers of not greatly differing densities, it seems very unlikely that the development of this incompatibility is due to any significant differences in the initial inherent compatibility with PVC, as is controlled by solubility parameters. Rather, the incompatibility is attributed to rapid oxidative deterioration of the meta isomer near the surface of the exposed PVC: the exudate contains carbonyl compounds. Migration of deteriorating TAP to the surface may, of course, be facilitated by the lower viscosities in the meta series.

It would be of interest to explore how far the degradative problems with meta isomers have been a factor in the poor colour light stability and tack development problems which were always associated with the "prior art" tar acid TAPs, which had high contents of meta cresyl and the "meta-containing" 2,5/3,5-xylyl residues.

Table 15: Isomer effect on Volvo 90°C fogging: symmetrical tris-isopropylphenyl phosphates (70 p.h.r.).

Isomer	Ortho	Meta
Reflectance, % (no fog = 100)	66	93

These chemical instabilities can have curiously distorting effects upon the apparent results even of physical property testing, particularly at high temperatures. This is well illustrated by the data in table 15, on the

"Volvo fog" test, which assesses the extent to which plasticiser is lost by volatilisation from hot PVC. The data would suggest that the ortho isomer is *much* more volatile than the meta, which is surprising in view of the rather small difference in boiling points. However, as soon as we appreciate the relatively very bad oxidative stability of the meta isomer, it becomes clear that its apparent lack of volatilisation may be due to degradation to relatively non-volatile forms on or in the PVC: the material volatilised from PVC containing ortho TAP consists of the unchanged molecular components having lowest molecular weights ( $x = 0, 1$ , and a little 2). There seems little merit in avoiding loss of a plasticiser, if while being retained, it ceases to be a plasticiser at all! It may be significant that, while three companies hold patents covering meta-rich "synthetic" TAP types, none has chosen to commercialise them.

### Conclusion

The ability, by phosphorylation of isopropylated mixed feedstocks, to produce ortho-rich TAPs which are substantially free of meta isomers, and which gain some advantage from the further randomisation due to minor para- and poly-substituted contents, has thus provided plasticisers having markedly better light stability properties than those which could be obtained so long as tar acid mixtures were used. This has been achieved without any of the sacrifice of efficiency properties which might have been expected on introduction of the bulkier isopropyl groups—particularly considering prior experience with TAPs bearing tertiary-butyl substituents. The products still, of course, provide that essential property which has become the chief *raison d'être* of the TAP plasticiser class—improved fire retardancy—to as great a degree (or, on some tests, even to a slightly greater extent) than was provided by the obsolete tar acid TAPs.

### Acknowledgments

The results reported herein are abstracted from a prolonged study involving many teams of workers, whose contributions the reporter gratefully acknowledges.

Particular mention should be made of the Inventors of *Reofos*, Drs. D. R. Randell and W. Pickles, and also of: Mr. B. G. Clubley, Mr. H. M. Cooper, Mr. B. I. D. Davis, Dr. T. G. Hyde, Dr. F. Lamb, Mr. K. D. Mulliner, Mr. W. D. Phillips, Mr. I. R. Richardson, Mr. D. A. Starmer and Mr. F. Jones and various members of our Analytical Department.

### References

- 1 H. Yokota, H. Murata and T. Umemura: *Chem. High Polymers Japan*. 8 (1951) 227.
- 2 Labofina, D.O.S. 2, 403, 490.
- 3 H. Jones: *J. Soc. Chem. Ind.* 67 (1948) 415.

## 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.

### Photoinduzierte Cycloeliminierung konjugierter 5,6-Epoxy-triene der Jononreihe \*

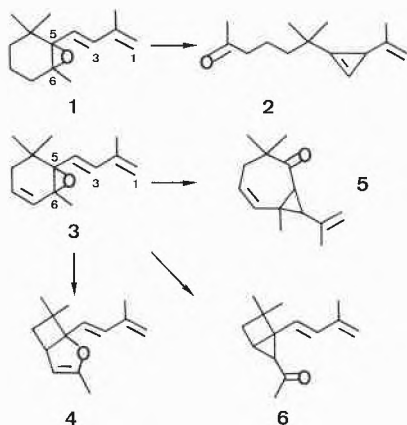
A. P. Alder, H. R. Wolf und O. Jeger \*\*

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

#### Abstract

UV-irradiation ( $\lambda = 254$  nm; pentane) of the epoxy-triene **3** gives the isomers **4** (35%), **5** (40%) and **6** (5%). The dihydrofuran **4** is the product of a thermal electrocyclization of the ylide **a**. On the other hand, **a** undergoes fragmentation to give the carbenoids **b** and **c**. Intramolecular addition of the carbene in **b** yields **6**, whereas an analogous process in **c** gives **5**. UV-irradiation ( $\lambda = 254$  nm; pentane) of the epoxytriene **7** yields the isomers **8** (60%), **9** (25%) and **10** (ca. 5%). The tricyclic ketones **8** and **9** are products of an intermediate cyclopropene compound **11**. **11** and the isomeric cyclopropene **10** are cyclization products of carbenoids ( $b' \rightarrow 10$ ;  $c' \rightarrow 11$ ) formed by fragmentation of an ylide  $a'$  ( $a' \rightarrow b'$ ;  $a' \rightarrow c'$ ).

Im Rahmen des Studiums der Photochemie konjugierter Epoxyolefine berichteten wir vor kurzem über Photolysen des Jononderivates **1** [1, 2]. Dort wurde gezeigt, dass das Epoxy-dien **1** unter  $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ( $\lambda = 254$  nm) Cycloeliminierung erfährt und in ca. 90%iger Ausbeute die isomere Cyclopropenverbindung **2** (s. Schema 1) ergibt.



In Fortsetzung dieser Arbeiten wurden die Jononderivate **3** und **7** (s. Schemata 1 und 2) hergestellt und in Pentan bestrahlt. Die vorliegende Arbeit berichtet über

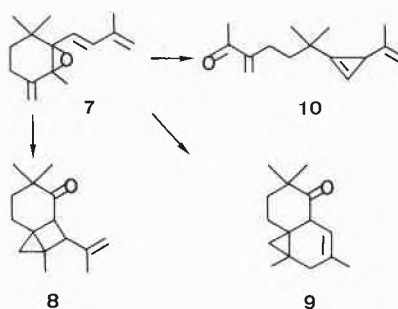
\* Eingegangen am 31. Oktober 1978

Teil des Referates «Zur Photochemie von 5,6-Epoxiden konjugierter Diene und Triene» von A. Alder und H. R. Wolf, vorgetragen von A. Alder an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 20. Oktober 1978 in Bern; 102. Mitteilung in der Reihe «Photochemische Reaktionen», 101. Mitt.: B. Frei, W. B. Schweizer, H. R. Wolf und O. Jeger, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, im Druck

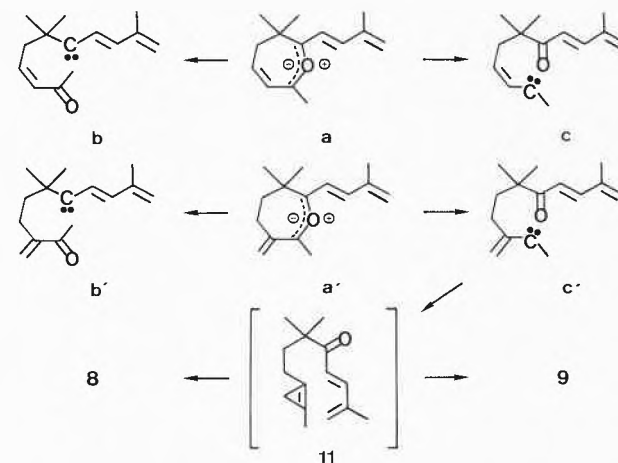
\*\* Prof. Dr. O. Jeger, Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

die Ergebnisse der Photolysen und gibt eine Deutung der Resultate.

Die  $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ( $\lambda = 254$  nm) des konjugierten 5,6-Epoxytriens **3** ergab bei 80%igem Umsatz drei isomere Produkte [3, 4]: das Dihydrofuran **4** (35%), das Divinyl-cyclopropan **5** (40%) und das Cyclopropylketon **6** (5%).



Bei der Bestrahlung von **7** mit Licht von  $\lambda = 254$  nm ( $^1\pi, \pi^*$ -Anregung) fielen ebenfalls drei isomere Produkte an [4]: die tricyclischen Ketone **8** (60%) und **9** (25%) sowie die Cyclopropenverbindung **10** (ca. 5%). In der Diskussion der bisherigen Resultate [5] gehen wir davon aus, dass **3** und **7** in einem photochemischen Primärschritt C-C-Bindungsbruch des Oxirans erfahren. Hierbei werden die Ylidzwischenstufen **a** und  $a'$  ausgebildet (s. Schema 3).



Einen Hinweis zur Existenz solcher Ylide gibt der Nachweis der Bildung des Dihydrofurans **4**. Die Ver-

bindung **4** stellt das Produkt eines thermischen, disrotatorisch verlaufenden Ringschlusses der sechs  $\pi$ -Elektronen des Siebenringes von **a** dar.

Unter den Bestrahlungsbedingungen erfahren die Ylide **a** und **a'** Fragmentierung zu den Carbenoiden **b** bzw. **b'** und **c** bzw. **c'**. In **b** bzw. **c** ergibt die intramolekulare Carbenanlagerung an die Enondoppelbindung die Cyclopropylverbindung **6** bzw. **5**, während in den Zwischenstufen **b'** bzw. **c'** die Vinylcarben-Cyclopropenumlagerung zu der Cyclopropenverbindung **10** bzw. dem nicht isolierten Cyclopropen **11** [6] führt. Das Zwischenprodukt **11** wird sodann thermisch in einer intramolekularen [2+4]-Cycloaddition in die Verbindung **9** und photochemisch in einer intramolekularen [2+2]-Cycloaddition in das Produkt **8** übergeführt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur und Anmerkungen

1 A.P. Alder, H.R. Wolf und O. Jeger: *Helv. Chim. Acta* 59, (1976) 907.

- 2 A.P. Alder, H.R. Wolf und O. Jeger: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2681.
- 3 Die Ausbeuten beziehen sich auf die Menge an umgesetztem Edukt. Die Produktverteilung wurde aus der gaschromatographischen und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Analyse der Fraktionen der Säulenchromatographie der Photolyserohprodukte erhalten.
- 4 Die Struktur der Produkte stimmt mit den Daten der Elementaranalyse und der Spektralanalysen (IR, NMR, UV und MS) überein: z.T. wurden chemische Strukturbelege erarbeitet; die ausführliche Diskussion zur Struktur der Produkte ist einer späteren Publikation vorbehalten.
- 5 Im Hinblick auf eine abschliessende Diskussion sind u.a. Photolysen von **3** und **7** in polaren, protischen Lösungsmitteln sowie Bestrahlungsversuche in Gegenwart von Dipolarophilen vorgesehen.
- 6 Bei der Bestrahlung von **7** mit Licht von  $\lambda = 254$  nm bei  $-30^\circ$  in CD<sub>3</sub>CN (Quarz-NMR-Rohr) konnte **11** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden ( $\delta$  der Cyclopropenwasserstoffatome bei 0,66 ppm; AB-System der Enonwasserstoffatome bei 6,94 ppm ( $J = 15$  Hz,  $\delta_A = 6,62$  ppm,  $\delta_B = 7,26$  ppm)). Beim Erwärmen der Probe auf Zimmertemperatur wandelte sich **11** in **9** um. Fortgesetzte Photolyse von **7** bei  $-30^\circ$  führte zur Anreicherung des [2+2]-Cycloadditionsproduktes **8**.

## Sur le rôle de l'imidazole et de ses dérivés au cours de l'évolution chimique prébiologique \*

par J. Rabinowitz\*\* et A. Hampai\*\*\*

Centre universitaire d'écologie humaine et des sciences de l'environnement, Université de Genève, Suisse

#### Abstract

Imidazole and some of its derivatives, known to be acyl and phosphoryl transfer catalysts in model biochemical reactions, are also formed in typical laboratory simulated prebiotic reactions. We have already shown that polyphosphates (cyclic or linear) induce in aqueous solution the condensation of amino acids into peptides under conditions which might have prevailed on the primitive earth. In the case of glycine, the influence of imidazole on this condensation is shown to be pH dependant. At pH 8.0–9.0, range which is of great interest to prebiotic chemistry, the yield of tripeptide is increased almost 10 times by addition of imidazole, whereas at pH 10.4–10.8 its effect is negligible. The possible role of imidazole and some of its derivatives during the course of chemical evolution is discussed.

Etudiant le rôle probable joué par le phosphore au cours de l'évolution chimique prébiologique [1], nous avons notamment décrit des réactions dues à des décharges électriques dans des atmosphères « primitives » contenant de la phosphine [2] ainsi que des réactions de phosphorylation (p. ex. de nucléosides) et/ou de condensation (p. ex. d'acides aminés, de nucléotides,

etc.), en milieu aqueux, à l'aide de polyphosphates linéaires ou cycliques [3].

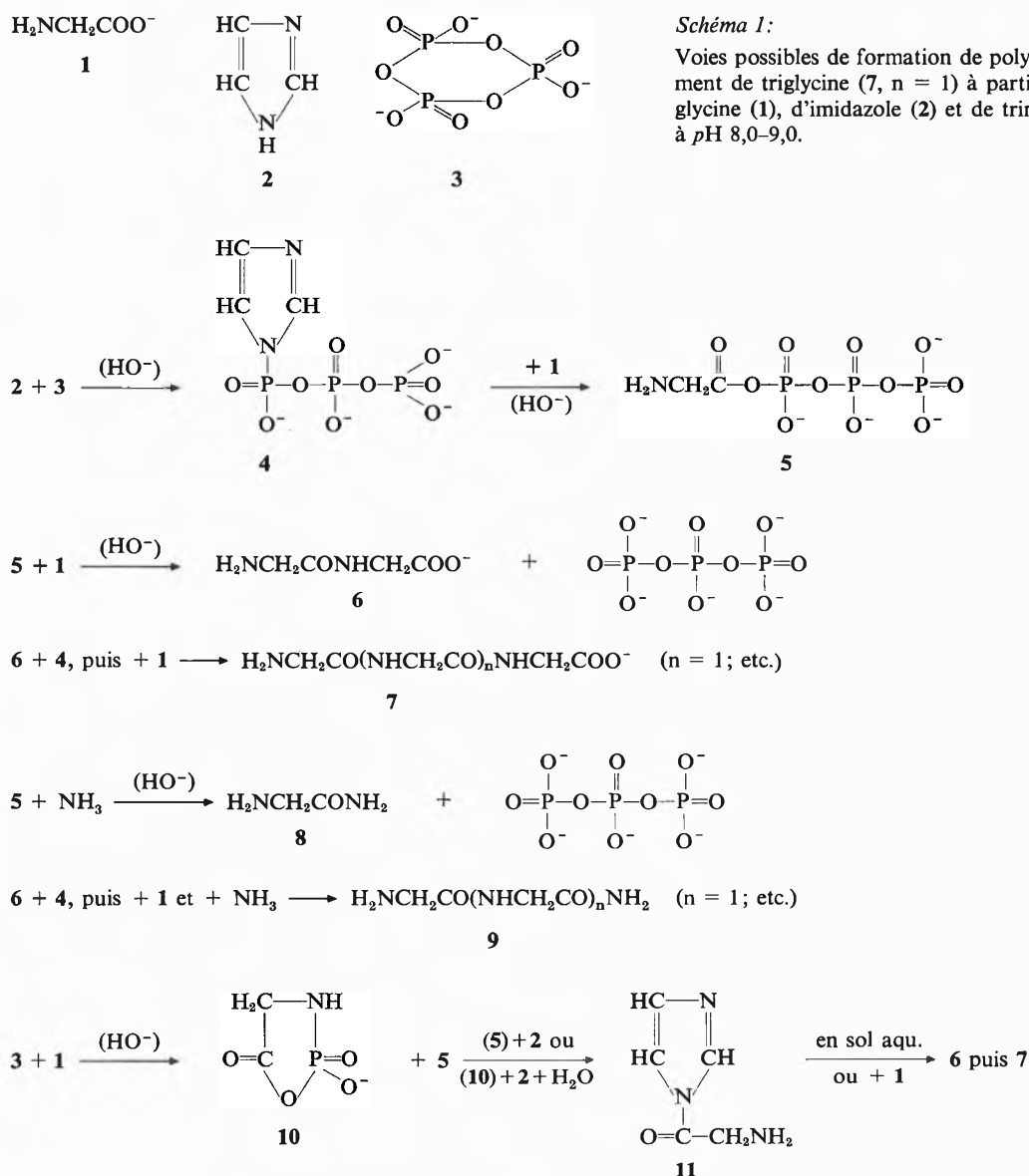
Quant à l'imidazole et à certains de ses dérivés, ils sont formés dans des réactions prébiotiques typiques simulées au laboratoire [4]; de plus le noyau imidazolique est contenu dans des structures biochimiques de première importance (bases puriques, histidine, etc.) des organismes vivants contemporains. Par ailleurs, le rôle de l'imidazole (et de certains de ses dérivés) en tant que catalyseur de transfert des groupements phosphoryle [5] et acyle [6] à des molécules ou des sites contenant des accepteurs tels que des groupements alcooliques, carboxyliques ou azotés, dans des réactions biochimiques modèles, n'est plus à démontrer [7].

Il nous a paru dès lors intéressant d'examiner dans le contexte de l'évolution chimique prébiologique [8], si l'imidazole exerce une influence sur ces réactions de phosphorylation et/ou de condensation engendrées par les polyphosphates en milieu aqueux. Nous étudierons plus particulièrement ici l'influence de l'imidazole (**2**) sur la condensation de la glycine (**1**) en milieu aqueux en présence de trimétaphosphate (**3**), en la comparant à celle du cyanure de Na et du cyanamide. Nous avons choisi le trimétaphosphate de Na car ce composé nous a donné jusqu'à présent les meilleurs rendements dans la condensation d'acides aminés en milieu aqueux et

\* Reçu le 1<sup>er</sup> novembre 1978

\*\* Adresse de correspondance: Dr Joseph Rabinowitz, Université de Genève, Centre universitaire d'écologie humaine et des sciences de l'environnement, 5, rue St-Ours, CH-1211 Genève 4.

\*\*\* Laboratoire de chimie clinique, Hôpital cantonal, Genève



cela dans des conditions qui auraient pu exister sur la terre primitive [1].

Toutes les expériences relatées ici ont été réalisées en solution aqueuse 0,1 M en glycine, 0,1 M en trimétaphosphate de Na, à température ordinaire, et ceci à 2 rangées de pH: 8,0-9,0 et 10,3-11,0 respectivement. Pour examiner l'influence de l'imidazole, du cyanure de Na ou du cyanamide sur cette réaction, nous avons rendu les solutions 0,3 M en ces derniers constituants. Le pH de chaque solution a été amené par addition de  $\text{NH}_3$  conc. ou de  $\text{HCl}$  conc. respectivement à 9,0 (première série) et à 10,8 (seconde série), puis ajusté chaque jour aux valeurs initiales avec  $\text{NH}_3$  conc. (au cours de la réaction, le pH baisse). Après 14 jours pour les réactions à pH 8,0-9,0 et 8 jours à pH 10,3-11,0 (le pH ne change alors pratiquement plus), les solutions ont été conservées à 4°C jusqu'au moment de la détermination de leurs teneurs en diglycine, triglycine, glycinamide et diglycinamide par chromatographie

(Analyseur d'acides aminés Chromaspeak Rank Hilger avec intégrateur automatique, gradient de pH ca. 2,2-11,3). La tétraglycine n'a pas été recherchée car les faibles quantités éventuellement formées se confondent dans le pic de la diglycine. Les résultats nouveaux (complétés par des résultats déjà publiés [9]) sont consignés dans le tableau. A titre d'exemple, nous reproduisons dans la figure un chromatogramme relatif à la réaction en présence d'imidazole, avec indication des temps d'éluion (en min) des divers pics. Notons tout de suite que des solutions 0,1 M en glycine additionnées d'imidazole (0,3 M), de cyanure de Na (0,3 M) ou de cyanamide (0,3 M) respectivement, traitées en absence de trimétaphosphate dans les conditions spécifiées plus haut, ne fournissent pas de dérivés peptidiques.

Comme nous l'avons déjà montré [9], à pH 8,0-9,0 l'addition d'imidazole à la solution de glycine et de trimétaphosphate augmente environ dix fois le rende-

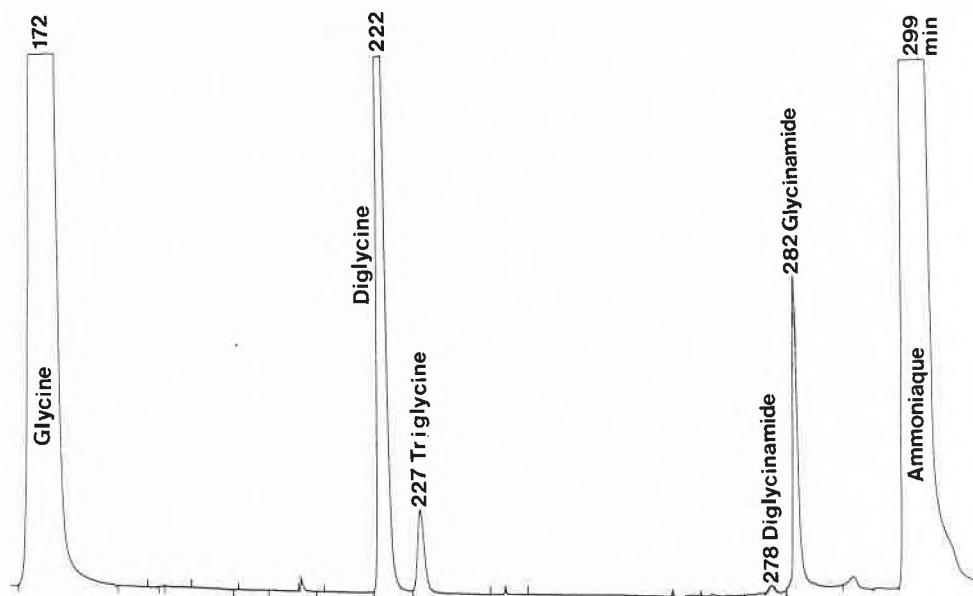


Fig. 1: Chromatogramme d'une partie aliquote provenant du mélange réactionnel aqueux glycine 0,1 M + trimétaphosphate 0,1 M + imidazole 0,3 M, après 14 jours à 20°C, 300 jours à 4°C et à pH 8,3-9,0.

Tableau 1: Formation de diglycine et de triglycine à 20°C en solutions aqueuses 0,1 M en glycine et 0,1 M en trimétaphosphate de Na, additionnées ou non soit d'imidazole, d'imidazole/MgCl<sub>2</sub>, de cyanure de Na ou de cyanamide aux rangées de pH: 8,0-9,0 et 10,3-11,0 respectivement. Après réaction, les solutions sont gardées à 4°C jusqu'au moment de leur analyse.

Additions	Réaction à 20°C jours	Conserv. à 4°C jours	pH Rangée <sup>a)</sup>	A l'arrêt à 20°C		Rendement en % par rapport à la glycine initiale		
				A l'arrêt à 20°C	A l'analyse	Diglycine	Triglycine	Glycinamide
-	14	14	8,4-9,0	8,78	8,75	17,0	0,29	1,65 <sup>b)</sup>
-	14	300	8,4-9,0	8,78	8,05	19,4	0,39	1,44
-	8	300	10,5-10,8	10,77	10,77	12,5	~0,08	2,66 <sup>c)</sup>
Imidazole 0,3 M	14	14	8,5-9,0	8,78	8,76	18,2	2,68	3,08 <sup>b) d)</sup>
	14	300	8,5-9,0	8,78	8,32	22,9	3,90	4,47 <sup>d)</sup>
	8	300	10,4-10,8	10,71	10,73	12,6	~0,08	2,82 <sup>e)</sup>
Imidazole 0,3 M + MgCl <sub>2</sub> 0,1 M	14	14	8,1-9,0	9,00	8,97	17,2	1,63	4,40 <sup>b) d)</sup>
Cyanure de Na 0,3 M	14	14	8,3-9,0	9,02	9,00	7,5	~0,02	0,95 <sup>b)</sup>
	8	300	10,3-10,8	10,76	10,79	12,4	-	2,70
Cyanamide 0,3 M	14	14	8,3-9,0	9,02	9,00	7,9	~0,05	0,99 <sup>b)</sup>
	8	300	10,7-11,0 <sup>e)</sup>	10,97	11,19	1,5	-	1,20

a) pH initial amené à 9,0 et 10,8 respectivement avec NH<sub>3</sub> conc. ou HCl conc. et ajusté durant la réaction à 20°C chaque jour à ces mêmes valeurs avec NH<sub>3</sub> conc.

b) Chiffres tirés d'un travail précédent [9].

c) Traces de diglycinamide.

d) ~0,1% de diglycinamide.

e) Pas d'ajustement quotidien du pH, le pH s'élevant (par suite de l'hydrolyse du cyanamide probablement).

ment en triglycine; l'adjonction supplémentaire d'ions magnésium (0,1 M) ne modifie pas sensiblement ce résultat. Quant au cyanure de Na et au cyanamide, ils diminuent les rendements en diglycine et en triglycine dans cette rangée de pH.

Par contre, en milieu alcalin (pH 10,3-11,0), l'imidazole n'influence plus la formation de la liaison peptidique et particulièrement la formation de tripeptides (v. tableau). Le cyanure, contrairement à ce qui se produit à pH 8,0-9,0, ne diminue plus le rendement en dipeptide et, comme nous l'avons déjà montré [10], à pH 11,5-

12,0 il l'augmente même. Le cyanamide, à pH 10,8-11,2, semble présenter un cas particulier; en effet, le rendement en diglycine tombe à 1,5% (soit 8 fois moins qu'en absence de cyanamide) et le pH augmente en cours de réaction, probablement par libération de NH<sub>3</sub> provenant de la scission du cyanamide.

Tous ces résultats montrent que seule l'adjonction d'imidazole au mélange réactionnel aqueux acide aminé + polyphosphate, augmente considérablement le rendement en tripeptide et cela à pH 8,0-9,0, ce dernier atteignant 3,9% dans nos conditions de travail

(à côté de 22,9% de diglycine et 4,5% de glycinamide) contre, en absence d'imidazole, 0,39% de tripeptide (à côté de 19,4% de diglycine et 1,44% de glycinamide). Dans le schéma, nous esquissons quelques processus réactionnels impliquant l'imidazole, qui aboutiraient à la formation de polyglycines (7) et de polyglycinamides (9). L'imidazole (2) peut réagir avec le trimétaphosphate (3) pour donner le triphosphonato-1-imidazole (4) qui peut transférer son groupement triphosphonato à une molécule de glycine (1), pour donner l'aminocétyltriposphate (5) qui réagira avec une molécule d'acide aminé pour donner naissance à la liaison peptidique et engendrer d'abord la diglycine (6) puis des polyglycines (7), ou avec l'ammoniaque pour donner le glycinamide (8) et des polyglycinamides (9); pour éviter la formation des composés (8) et (9), il faut ajuster le pH avec NaOH conc. par exemple au lieu de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. L'imidazole (2) peut également être transformé en glycy-1-imidazole (11) en réagissant avec l'anhydride cyclique (10) (résultant de la réaction du trimétaphosphate (3) avec le groupe amino de la glycine (1) et cyclisation subséquente par attaque nucléophile intramoléculaire de  $\text{COO}^-$  sur le P fixé à l'azote, avec élimination de pyrophosphate [3, 11]) ou avec (5) ou encore par d'autres mécanismes. Or, on sait [12] qu'en solution aqueuse le glycy-1-imidazole (11) peut être transformé en diglycine, triglycine et peptides supérieurs, mais cette réaction se fait avec de bons rendements aux pH 6,0–9,0 uniquement pour diminuer très fortement aux pH supérieurs à 9,0. Nos résultats, c'est-à-dire 3,9% de triglycine à pH 8,0–9,0 et moins de 0,1% à pH 10,4–10,8, sont compatibles avec l'hypothèse que le glycy-1-imidazole (11) serait un produit intermédiaire de notre réaction.

Comme le pH 8,0–9,0 est important en chimie prébiotique (le pH des océans est d'environ 8 et on a de bonnes raisons de penser que dans les océans primitifs il était proche de cette valeur) et si l'on considère que les processus biochimiques actuels résultent de l'évolution de réactions prébiologiques, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'imidazole et certains de ses dérivés ont pu jouer un rôle important au cours de l'évolution chimique prébiologique, particulièrement lors de réactions conduisant à la formation de peptides et de polynucléotides.

#### Bibliographie

- 1 J. Rabinowitz: *Chimia* 26 (1972) 350.
- 2 J. Rabinowitz, Fr. Woeller, J. Flores et R. Krebsbach: *Nature* 224 (1969) 796; J. Rabinowitz: *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 53.
- 3 J. Rabinowitz, J. Flores, R. Krebsbach et G. Rogers: *Nature* 224 (1969) 795; J. Rabinowitz: *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2663; idem.: *ibid.* 53 (1970) 1350.
- 4 M. Grimmitt et E.L. Richards: *Austral. J. Chem.* 18 (1965) 1855; J.P. Ferris, R. A. Sanchez et L.E. Orgel: *J. Mol. Biol.* 33 (1968) 693; etc.
- 5 A.L. Weber et J.C. Lacey, jr.: *J. Mol. Evolution* 6 (1975) 309.
- 6 E. Stephen-Sherwood, E. Odom et J. Oro: *J. Mol. Evolution* 3 (1974) 323; idem.: *ibid.* 1 (1971) 112; etc.
- 7 A.L. Weber, J.M. Caroon, J.T. Warden, R.M. Lemmon et M. Calvin: *Biosystems* 8 (1977) 277.
- 8 J. Rabinowitz: *Chimia* 25 (1971) 54.
- 9 J. Rabinowitz et A. Hampai: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1842.
- 10 J. Rabinowitz: *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1483.
- 11 N.M. Chung, R. Lohrman, L.E. Orgel et J. Rabinowitz: *Tetrahedron* 27 (1971) 1205.
- 12 A.L. Weber et J.C. Lacey, jr.: *Biochim. Biophys. Acta* 349 (1974) 226.

## Pyridonderivate aus 3-Amino-2H-azirinen und Cyclopropenonen \*

Stanislav Chaloupka und Heinz Heimgartner \*\*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

#### Abstract

Reaction of the 3-dimethylamino-2H-azirines **1a** and **1b** with diphenylcyclopropenone (**2a**) in ether or acetonitrile leads to the 2-dimethylamino-5,6-diphenyl-4(3H)-pyridones **3a** and **3b** in 70 and 80% yield, respectively. The structure of these 1:1-adducts has been established by spectral data and chemical reactions. Hydrolysis of **3a** yields the pyridinedione derivative **5** whereas reduction of **3a** with sodium borohydride gives the dihydropyridone **6**. The reaction of aminoazirine **1c**, monosubstituted at C(2), with **2a** gives the 4(1H)-pyridone **4**. With alkyl phenylcyclopropenones (**2b** and **2c**) aminoazirine **1a** reacts to give a mixture of two isomeric 4(3H)-pyridones. The ratio of the two isomers depends on the solvent.

Cyclopropenone reagieren als Elektrophile mit einer Reihe von Nucleophilen unter Ringöffnung (vgl. z. B.

[1, 2]). Dabei kann der nucleophile Angriff prinzipiell an C(3) («Carbonyl-Typ») oder an C(1) («Michael-Typ») des Cyclopropenons erfolgen. Beide Reaktionstypen wurden experimentell nachgewiesen: Diphenylcyclopropenon (**2a**) setzt sich z. B. mit Diäthylamin zu  $\alpha$ -Phenylzimtsäure-dimethylamid um [3], was mit einem Angriff an C(3) des Cyclopropenons in Einklang steht, während mit Ammoniak über eine primäre Reaktion an C(1)  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -phenylzimtaldehyd gebildet wird [4].

Die vor kurzem beschriebenen Ergebnisse der Reaktion von Cyclopropenonen mit den C,N-Doppelbindungen von Iminen [5, 6], Amidinen und Guanidinen [7], die zu 2-Pyrrolin-4-onen führen, veranlassen uns, die Resultate der Umsetzungen mit 3-Amino-2H-azirinen zu veröffentlichen \*.

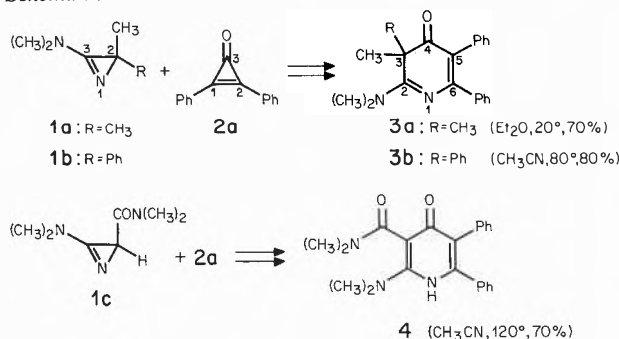
\* Vorgetragen an der 17. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in München, 12.–16. September 1977

\* Eingegangen am 6. November 1978

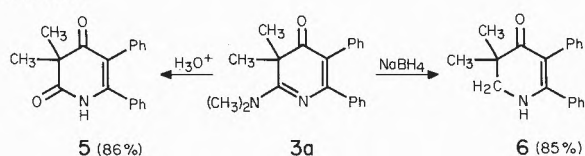
\*\* Korrespondenzadresse: Dr. H. Heimgartner, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Bei der Umsetzung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (**1a**) mit Diphenylcyclopropenon (**2a**) in Äther bei Raumtemperatur (Molverhältnis 1:1) entsteht in 70% Ausbeute ein kristallines 1:1-Addukt (Smp. 184–185 °C; Pentan/Äther). Aufgrund der spektralen Daten handelt es sich dabei um das 4(3H)-Pyridon **3a** (Schema 1). Dieses weist im UV-Spektrum (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) Absorptionsmaxima bei 410 nm (12500) und 250 nm (21400) sowie eine Schulter bei ca. 290 nm (8500) und im IR-Spektrum (KBr) intensive Banden bei 1635, 1552, 1515, 1398 und 1290 cm<sup>-1</sup> auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) zeigt neben dem Multiplett bei 7,55–6,9 ppm für die aromatischen Protonen zwei Singulette bei 3,30 und 1,68 ppm für die (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N- bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-Gruppe; im Massenspektrum treten intensive Peaks bei m/e 318 (Molekularion), 290, 289, 275 und 178 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, Basispik) auf. Am aussagekräftigsten ist das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>), in welchem die Ring-C-Atome die folgenden chemischen Verschiebungen aufweisen: 198,4 (C(4)), 172,4 (C(2)), 161,1 (C(6)), 114,7 (C(5)) und 45,9 ppm (C(3)).

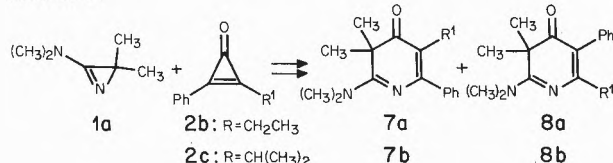
Schema 1:



Schema 2:



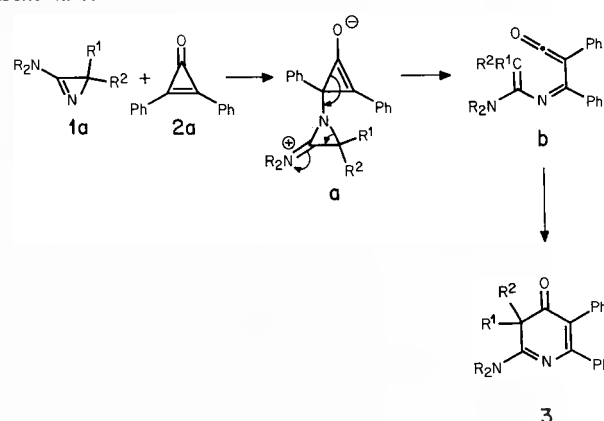
Schema 3:



Mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang steht auch das Verhalten von **3a** bei der Hydrolyse (0,2N HCl in Wasser/Äthanol, Raumtemp.) und bei der Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> in 85% igem Äthanol. Bei diesen Reaktionen werden das Pyridindion **5** bzw. das 2,3-Dihydro-4(1H)-pyridon **6** in guten Ausbeuten erhalten (Schema 2).

In gleicher Weise wie **1a** setzt sich das 2-Methyl-2-phenyl-amino-azirin **1b** mit **2a** in Acetonitril bei 80 °C

Schema 4:



zum 4(3H)-Pyridon **3b** (Smp. 152–153 °C; Chloroform/Äther) um (Schema 1). Auch das an C(2) monosubstituierte Aminoazirin **1c** [8] liefert mit **2a** unter etwas energischeren Bedingungen (Acetonitril, 120 °C, Bombenrohr) in 72% Ausbeute ein 1:1-Addukt (Smp. 169–171 °C; Pentan/Chloroform/Äther), bei dem es sich um das 4(1H)-Pyridon **4** handelt (Schema 1).

Die Reaktion des Aminoazirins **1a** mit Äthylphenylcyclopropenon (**2b**) in Acetonitril unter Rückfluss ergibt in 68% Ausbeute das 4(3H)-Pyridon **7a**, während in Benzol bei 130 °C (Bombenrohr) ein Gemisch der beiden isomeren Pyridone **7a** und **8a** entsteht (Schema 3). Die beiden Isomeren wurden in Ausbeuten von 48% und 14% isoliert. Im Falle von Isopropylphenylcyclopropenon (**2c**) entsteht bei der Umsetzung mit **1a** in Acetonitril (110 °C) wiederum ausschliesslich das Isomere **7b** (74%), in Benzol bei 130 °C werden dagegen **7b** (40%) und **8b** (21%) erhalten.

Die beiden isomeren 4(3H)-Pyridone **7a** und **8a** konnten mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie unterschieden werden: Selektive Entkopplung der aromatischen Protonen (Einstrahlung bei 7,4 ppm) in **7a** liefert für C(5) ein sextett-artiges Signal bei 115,1 ppm (<sup>3</sup>J(5, CH<sub>2</sub>) ≈ <sup>3</sup>J(5, CH<sub>3</sub>)) und für C(6) ein Triplett (<sup>3</sup>J(6, CH<sub>2</sub>); <sup>4</sup>J(6, CH<sub>3</sub>) ≈ 0) bei 160,9 ppm. Damit ist für dieses Isomere die Stellung der Äthylgruppe an C(5) gesichert. Mit dieser Zuordnung steht auch der Befund in Einklang, wonach im Massenspektrum von **7a** ein intensiver Peak bei m/e 255 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>) auftritt, während dieser Peak im Massenspektrum von **8a** nur in sehr geringer Intensität beobachtet wird. Auch die UV-Spektren der beiden Isomeren sind stark verschieden: **7a** weist Hauptmaxima bei 397,5 (8800) und 248 nm (12200) auf, **8a** dagegen bei 385 (12100) und 222 nm (13100). Die Zuordnung der Isopropylderivate **7b** und **8b** erfolgte aufgrund der Analogie der UV- und Massenspektren mit denjenigen von **7a** und **8a**.

Der Bildungsmechanismus für die 4(3H)-Pyridone **3**, **7** und **8** und auch für das 4(1H)-Pyridon **4** ist in Analogie zur Reaktion von 3-Phenyl-2H-azirinen mit Diphenylcyclopropenon (**2a**) [9] in Schema 4 formuliert. Dabei reagiert das Aminoazirin **1** mit **2a** unter

nucleophilem Angriff des Azirin-Stickstoffatoms an C(1) des Cyclopropenons («Michael-Typ») zum Zwischenprodukt **a**, gefolgt von der Öffnung der beiden dreigliedrigen Ringe unter Ladungsausgleich. Das so gebildete Keten **b** geht dann unter den Reaktionsbindungen eine rasche Elektrocyclisierung zum Produkt vom Typ 3 ein. Das Auftreten eines analogen Keten-Zwischenproduktes wurde von Eicher und Mitarbeitern bei der Umsetzung von Diphenylcyclopropenon mit N-Alkylbenzylidenaminen nachgewiesen [6]. Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass bei der Reaktion des Aminoazirins **1a** mit Alkylphenylcyclopropenonen im polaren Lösungsmittel Acetonitril ( $E_T = 46$  [10]) der nucleophile Angriff nur am phenylsubstituierten C-Atom des Cyclopropenons erfolgt. Das Produkt dieses Angriffes ist auch im wenig polaren Benzol ( $E_T = 34,5$ ) bevorzugt. Im Gegensatz dazu liefert die Umsetzung von Methylphenylcyclopropenon mit Alkylarylidaminen in Dimethoxyäthan ( $E_T = 38$ ) ausschliesslich Produkte, die sich aus einem nucleophilen N-Angriff am methylsubstituierten Cyclopropenon-C-Atom herleiten [6].

Wir danken den analytischen Abteilungen des Organisch-chemischen Instituts für Analysen und Spektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- 1 Th. Eicher und J.L. Weber: Topics in Current Chemistry 57 (1975) 1.
- 2 K.T. Potts und J.S. Baum: Chem. Review 74 (1974) 189.
- 3 E.V. Dehmlov: Tetrahedron Letters 1967, 5177.
- 4 F. Toda, T. Mitote und K. Akagi: J.C.S. Chem. Commun. 1969, 228.
- 5 Th. Eicher und J.L. Weber: Tetrahedron Letters 1973, 1541, und 1974, 1381.
- 6 Th. Eicher, J.L. Weber und G. Chatila: Liebigs Ann. Chem. 1978, 1203.
- 7 Th. Eicher, F. Abdesaken, G. Franke und J.L. Weber: Tetrahedron Letters 1975, 3915.
- 8 G.J. de Voghel, T.L. Eggerichs, B. Clamot und H.G. Viehe: Chimia 30 (1976) 191.
- 9 A. Hassner und A. Kascheres: J. org. Chemistry 37 (1972) 2328.
- 10 Chr. Reichardt: «Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie», Verlag Chemie, Weinheim 1973, S.162.

## Vortragsreferate

### Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

90. Jahresversammlung vom 22. und 23. September 1978 in Liestal

#### Hauptvorträge

Prof. Dr. Otto Högl (ehemaliger Chef der Sektion Lebensmittelchemie des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, Grüneckweg 12, CH-3006 Bern)

#### Die Mineralquellen der Schweiz – Mythos oder wertvolles Naturprodukt?

Die Schweiz ist, der geologischen Struktur des Landes entsprechend, ein an Mineralquellen reiches Gebiet. Der einfache Mensch früherer Zeiten erkannte bei uns und anderswo die Besonderheit dieser Quellen und schrieb ihnen, sicher auch gestützt auf eigene Erfahrung, heilende Eigenschaften zu. Die Kenntnis und Bestätigung dieser Qualitäten geht bei unseren bedeutendsten Kurorten, wie Baden, Bad Ragaz, St. Moritz, Leukerbad, Scuol-Tarasp und anderen auf mehrere Hundert, zum Teil auf über tausend Jahre zurück. Im 19. und 20. Jahrhundert war die Kenntnis der physikalisch-chemischen Beschaffenheit der Wasser weitgehend geklärt und die Wirkung der Hauptkomponenten in physiologisch-medizinischer Richtung recht gut erforscht. Das reine Wasser als solches gehört – in Form der Hydrotherapie – zu den ältesten Heilmitteln der Menschheit. Dass bei Gebrauch eines Wassers mit 10 bis 50fach erhöhtem Gehalt an Hauptkomponenten, wie Calcium, Magnesium Sulfat usw. sich stärkere Wirkungen ergeben, ist nicht erstaunlich.

Als Naturprodukte enthalten aber die Mineralwässer meistens zahlreiche spezifisch wirksame Bestandteile, die schon in «Spu-

ren», d. h. in Milligramm- oder Mikrogramm-Mengen pro Liter physiologisch wirksam werden können. Gerade in der Schweiz wurde dafür der eindeutige Beweis erbracht: das Vorkommen des endemischen Kropfes in vielen Gebieten unseres Landes, das sich als typische Jodmangel-Krankheit erwies, veranlasst durch unser jodarmes Trinkwasser. Mit 30–50 Mikrogramm Jod, heute in der Tagesportion jodierten Kochsalzes vermittelt, ist der Jodmangel und die Krankheit praktisch eliminiert. Etwa ein Drittel unserer heute genutzten Mineralquellen hätte in  $\frac{1}{2}$  bis 1 Liter diese notwendige oder eine grössere Menge Jod geliefert. Ähnliche Verhältnisse liegen beim Element Fluor vor. In zahlreichen andern Fällen, bei Herz- und Kreislaufstörungen, solchen der Bewegungsorgane usw. wurden medizinisch bedeutende Erfolge erzielt. Solche Überlegungen hatten zur Folge, dass vor allem in Deutschland und Österreich, aber auch in der Schweiz in den 60er und 70er Jahren zahlreiche moderne Kurort- und Heilzentren errichtet wurden. Bei solchen, auf sozialer Grundlage geführten Kuren war die Erfassung der Heilerfolge über die Krankenkassen viel eher möglich als vorher.

Nach Dr. med. E. Wannewitsch sind die Besserungsquoten, gemessen an der Veränderung der Krankentage vor und nach der Kur verblüffend: ein Jahr nach der Kur Verminderung um 80%, nach 2 Jahren um 70%, und selbst nach 3 Jahren noch über 60%. Nach den schon vor Jahrzehnten gefühlsmässig registrierten Erfolgen zeigen die in zahlreichen Ländern durchgeführten statistischen Erhebungen ein ausgesprochen positives Bild.

Autoreferat

Prof. Dr. Ing. Helmar Schubert (Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Engesserstrasse 20, D-7500 Karlsruhe 1)

#### Qualitätsbeurteilung von Lebensmitteln mit physikalischen Methoden

Qualität in Zusammenhang mit Lebensmitteln kann einerseits

einen gewissen Gütegrad für den Endverbraucher charakterisieren und andererseits einen gewünschten Zustand für die Be- und Verarbeitung kennzeichnen. Mit Hilfe von physikalischen Messverfahren lassen sich einige Qualitätsmerkmale erfassen. Hierbei können die gemessenen physikalischen Eigenschaften direkt ein Qualitätsmerkmal sein oder indirekt zur Qualitätsbeurteilung herangezogen werden, wenn sie mit anderen Qualitätseigenschaften korreliert sind. Die grosse Vielfalt der Lebensmittelstoffe erschwert eine systematische Klassifizierung nach physikalischen Eigenschaften. Man kann beispielsweise zwischen festen und flüssigen oder zwischen kompakten und dispersen Lebensmitteln unterscheiden. Dazwischen liegt ein Übergangsbereich, der je nach Fragestellung entweder der einen oder der anderen Gruppe zuzuordnen ist. Entsprechend zahlreich sind die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften und die dazugehörigen Messverfahren. In der Literatur sind mehr als 80 physikalische Eigenschaften von Lebensmitteln beschrieben worden, die mit jeweils verschiedenen Messverfahren erfasst werden können. Einige der physikalischen Eigenschaften, die für die Qualitätsbeurteilung von Lebensmitteln von besonderem Interesse sind, werden vorgestellt und die jeweiligen Messprinzipien angegeben und diskutiert. Schwerpunktmässig werden die mechanischen Eigenschaften behandelt unter besonderer Berücksichtigung disperser Lebensmittelstoffe, wobei auf das neuere Wissen auf dem Gebiet der Partikel-Technologie zurückgegriffen wird.

Autoreferat

#### Kurzvorträge

Prof. Dr. E. Baumgartner (Kantonschemiker, Kantonales Laboratorium, Muesmattstrasse 19, CH-3012 Bern)

#### Die Mineralwasser aus der Sicht des Kantonschemikers

Beim Vollzug der Bestimmungen über Mineralwasser in der eidg. Lebensmittelverordnung stellt ein Kantonschemiker Widersprüchlichkeiten und Lücken fest, so dass er sich über das Wesen des Mineralwassers Gedanken zu machen beginnt, um die Überwachung der Mineralquellen im Sinne des Gesetzgebers durchführen zu können. Er erkennt zunächst, dass das Wasser eine ausgeprägte symbolische Bedeutung besitzt («reinigende» Wirkung der Taufe; Symbol der Bewusstwerdung; «Jungbrunnen») und dass die Griechen den Quellen Nymphen und Götter zugeordnet haben. Der Schritt zur Annahme einer Heilwirkung lag dadurch nahe. Die Römer badeten vor allem aus hygienischen Gründen. Im Mittelalter wurden zum selben Zweck Badestuben in den Ortschaften errichtet. Diese wurden abgelöst durch die «Bedli» auf dem Lande, welche die Wirkung einer heilsamen Erholung irrtümlich auf ihr Quellwasser zurückführten. Später begann man das Quellwasser der Bedli auch zu trinken, womit die Lebensmittelgesetzgebung die einwandfreie Beschaffenheit garantieren musste.

Die heutigen Bestimmungen der LMV gehen noch auf Paracelsus und auf die ersten chemischen Analytiker zurück, welche Zusammensetzung und Heilwirkung zu korrelieren versuchten. Im Lichte der neuesten Erkenntnisse über die Wirkung von Spurenelementen in der Nahrung können die veralteten positiven Auszeichnungen völlig indifferenter oder gar toxischer Elemente in Mineralwassern nicht mehr aufrecht erhalten werden. Ebenso muss die gesundheitlich positive Wirkung radioaktiver Quellen fallen gelassen werden. Dagegen ist die Bezeichnung «Thermalbad» denjenigen Quellwassern vorzubehalten, deren Wärme dem Erdinnern entstammt. Die hochtrabende Bezeichnung «Akratopege» für gewöhnliches Trinkwasser ist nicht mehr zuzulassen, wie auch die verwirrenden Bezeichnungen «Heilwasser», «Medizinalwasser» und «Kurwasser». Die WHO lehnt glücklicherweise sämtliche Heilanzeigen für in Flaschen abgefülltes Mineralwasser ab.

Autoreferat

Dr. H. Senften (Versuchsstation Schweiz, Brauereien, Engimattstrasse 11, CH-8059 Zürich)

#### Die Untersuchung der Mineralwässer

Infolge der guten Konstanz der Quellen und der genauen Arbeit der alten Meister sind neue mit früheren Analysen vergleichbar, wenigstens bezüglich der Mengenelemente. Zur Klassifizierung der Wässer bestimmt man das Natrium, Calcium, Magnesium, Hydrogenkarbonat, Sulfat, Chlorid, Eisen und Fluorid. Hygienische Parameter und weitere deklarationspflichtige Bestandteile gehören ebenfalls zur Analyse, Angaben über Schwermetalle runden sie ab. Man versucht, gleichzeitig ein Urteil über den Zustand der Fassungsanlagen zu gewinnen. Gewisse Substanzen sind bei der Probenentnahme durch geeignete Konservierungsmassnahmen unverfälscht der Analyse zu erhalten, wobei beim Sauerstoff und beim Zink besonders auf unerwünschte Mehrbefunde zu achten ist. Beim Eisen, Sulfat, Zink und Fluorid werden einige detaillierte Angaben zu deren Bestimmung gemacht. Für die Wiedergabe der Analyseergebnisse in mg/l ist, wenn immer möglich, die Darstellung in Form einer Ionentabelle vorzuziehen. Am Schluss steht eine kurze Betrachtung der Probleme der Nachweisgrenzen der Analysemethoden.

Autoreferat

Dr. R. Ch. Daniel, Dr. E. Hänni und Dr. H. Shariatmadari (Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie, Schwarzenburgstrasse 155, CH-3097 Liebefeld)

#### Molybdän-Bestimmung in Pflanzen und Klärschlamm

Diese AAS-Methode beruht auf der Einspritzung von Mikrolitermengen der Probelösung (50  $\mu$ l) in die Lachgas-Acetylen-Flamme; sie erlaubt die Molybdänbestimmung in kleinen Probenmengen (1.0–1.5 g) mit geringen Molybdängehalten. Die Methode weist zusätzlich den Vorteil auf, dass sich die Kohlenstoffablagerung auf dem Brennerkopf vermindert und dadurch die Stabilität der Basislinie verbessert.

Das trocken veraschte Probenmaterial wird in Salzsäure gelöst, und die Probenlösung wird durch die Extraktion des Molybdäns mit dem flüssigen Ionenaustauscher Aliquat-336/Methylisobuthylketon (3%, 2 ml) erhalten.

Die Richtigkeit der vorliegenden Methode wird mit derjenigen der normalen Flammen-AAS-Methode und der kolorimetrischen Dithiol-Methode verglichen. Die Genauigkeit der Einspritzmethode wird ebenfalls angegeben.

Autoreferat

Dr. J. O. Bosset und Dr. P. Rüst (Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Sektion Physik und Biophysik, Schwarzenburgstrasse, CH-3097 Liebefeld)

#### L'abaissement du point de congélation du lait: étude statistique d'un ensemble de 23 000 mesures

Le présent travail est consacré à une étude statistique par ordinateur des mesures cryoscopiques ( $pF$ ) de plus de 23 000 échantillons provenant de laits de coulage livrés de juin 1975 à juillet 1977 dans la région de Bâle. Toutes les mesures ont été effectuées en millièmes de  $^{\circ}C$  au moyen d'un cryoscope automatique à thermistor. Afin de minimiser l'erreur due à la présence des laits mouillés lors de l'estimation des paramètres statistiques envisagés (valeur moyenne =  $\bar{pF}$ , écart-type =  $s$ , erreur moyenne sur l'écart-type =  $s_s$ ), les données de  $pF$  ont été classées et traitées a priori en 3 classes distinctes: a)  $pF \leq -0,510^{\circ}C$  (laits «normaux»); b)  $-0,510^{\circ}C < pF \leq -0,500^{\circ}C$  (laits «suspects»); c)  $pF > -0,500^{\circ}C$  (laits «mouillés»). Pour l'ensemble des  $pF$  et pour les 25 mois considérés, on obtient:  $\bar{pF} = -525,6 \cdot 10^{-3}^{\circ}C$ ;  $s = 7,93 \cdot 10^{-3}^{\circ}C$  et  $s_s = 3,7 \cdot 10^{-5}^{\circ}C$ . Ces paramètres statistiques dépendent assez étroitement de la saison: la valeur moyenne semble varier annuellement de façon cyclique (minimum vers mai-juin; maximum vers décembre-janvier); l'écart-type, sans cycle bien défini, présente une décroissance marquée au cours de ladite période, indiquant, semble-t-il, une diminution progressive de la fréquence des mouillages. L'étude de la distribution des fréquences des  $pF$  révèle en outre l'existence de 3 populations distinctes: la première à  $pF > -0,508^{\circ}C$  (valeur proposée comme limite supérieure) contiendrait les laits mouillés et sus-

pects; la seconde à  $pF$  situés entre  $-0,508^{\circ}C$  et  $-0,544^{\circ}C$  (domaine correspondant à  $pF \pm 3s$ ) est pratiquement gaussienne (population «normale»); la troisième à  $pF < -0,544^{\circ}C$  (valeur proposée comme limite inférieure) contiendrait les laits «anormalement riches», quant à l'origine desquels on ne peut a posteriori formuler que des hypothèses. Les valeurs obtenues dans la présente étude sont en désaccord avec celles indiquées dans le Manuel suisse des denrées alimentaires (à savoir  $-0,55 \pm 0,02^{\circ}C$ ) mais concordent en revanche parfaitement avec celles obtenues pour d'autres régions de Suisse. Autoreféré

Dr. Ing. *T. Grünwald* (Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Engesserstrasse 20, D-7500 Karlsruhe 1)

#### Messung der Farbe und Festigkeit von Lebensmitteln

Farbe und Festigkeit sind neben Geschmack und Geruch wichtige Qualitätsmerkmale der Lebensmittel. Die zu ihrer objektiven Erfassung entwickelten Messmethoden sind schon relativ weit fortgeschritten.

Eine Farbe ist durch drei Messzahlen definierbar. Bei ihrer Bestimmung mit Farbmessgeräten treten Probleme besonders durch Farbinhomogenitäten, Glanz sowie ungleichmässige Struktur und nicht ebene Form der Oberfläche auf. Die Farbmessung wird an einem Beispiel diskutiert.

Die Festigkeit der Lebensmittel reicht von flüssig bis fest, wobei viele Lebensmittel ihren Zustand und ihr Stoffverhalten bei der Be- und Verarbeitung ändern. Am Beispiel von Möhren werden die Probleme der Festigkeitsmessungen an einem Produkt geschildert, das im frischen, blanchierten und im gefrorenen Zustand jeweils mit anderen Messmethoden untersucht werden muss. Autoreferat

Dipl.-Phys. *D. Ehlermann* (Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Engesserstrasse 20, D-7500 Karlsruhe 1)

#### Beurteilung von Lebensmitteln aufgrund elektrischer Eigenschaften

Es wurde schon wiederholt vorgeschlagen, die subjektive Beurteilung und die langwierige chemische Untersuchung der Qualität von Lebensmitteln durch elektrische Schnellverfahren zu ersetzen. Diese Verfahren konnten sich bisher jedoch nicht allgemein durchsetzen. An Beispielen eigener Untersuchungen zum Nachweis einer erfolgten Bestrahlung bei Frischfisch und bei Kartoffeln wird aufgezeigt, dass die Schwierigkeiten der Anwendung elektrischer Verfahren vor allem in der grossen biologischen Variation von spezifischer Kapazität und spezifischem Widerstand von Probe zu Probe und von Fang bzw. Ernte zum nächsten Fang bzw. Ernte liegen. Unter Einsatz der modernen elektronischen Technik ist es jedoch möglich, einfache Messapparaturen zu entwickeln, mit denen eine grössere Anzahl von Wiederholungsmessungen leicht möglich ist und die eine schnelle und direkte Auswertung der gesammelten Messwerte erlauben. Autoreferat

*A. Besson* (Société d'Assistance technique pour Produits Nestlé S. A., Case Postale 88, CH-1418 La Tour-de-Peilz)

#### Densité d'une suspension de soja: influence des matières grasses et des solides non gras

Nous avons mesuré la densité d'une suspension végétale à base de farine de soja, d'huile de soja et d'eau en fonction de deux

paramètres: la teneur en matières sèches de cette suspension et la teneur en lipides de ces matières sèches. Ces données expérimentales vérifient bien l'équation d'additivité des volumes spécifiques, ce qui nous a permis de calculer la densité équivalente des solides non gras du soja.

Ce travail suggère plusieurs applications telles que contrôle en continu d'une ligne de production de lait de soja et détermination physique de la teneur en lipides ou en solides non gras. Autoreféré

*P. Schweingruber, F. Escher* und Prof. Dr. *J. Solms* (Institut für Lebensmittelwissenschaft, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich)

#### Instrumentelle Erfassung der Textur von Instant-Kartoffelpüree

Bei Instant-Kartoffelpüree stellt die Textur ein sehr wichtiges Qualitätsmerkmal dar, das nicht nur sensorisch, sondern auch instrumentell für Fabrikationskontrollen etc. erfasst werden sollte. Für die Bestimmung von Texturparametern von Instant-Kartoffelpüree wurden die folgenden Methoden entwickelt und angewendet: Messung des Fließverhaltens und der Fließgrenze mit einem koaxialen Zylinderviskosimeter (Rheomat-15); Bestimmung der scheinbaren Viskosität mit einem Brookfield Viskosimeter mit Helipath Stand; Erfassung der Konsistenz mit der Rückextrusions-Methode mit einem Instron-Gerät; Messung der Kohäsivität, der elastischen Erholung («Springiness») und der Häision («Klebrigkeit») mit der General Foods Texturprofil-Analyse auf dem Instron-Gerät. Es ist möglich, mit diesen Parametern die komplexe Gesamttextur von Instant-Kartoffelpüree zu charakterisieren. Mit den verschiedenen Methoden wurden die textuellen Unterschiede zwischen Püree aus Kartoffelflocken und aus Kartoffelgranulat studiert und der Einfluss eines Emulgatorzusatzes bei der Flockenherstellung und der Rekonstitutionsbedingungen auf die Textur erfasst. Autoreferat

Dr. *A. L. Prabucki* und *B. Nyfeler* (Institut für Tierproduktion, ETH-Zürich, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich)

#### Messung physikalischer Kenngrössen in Fleisch und Fleischwaren

Es wird eine Übersicht über betreffend die Erfassung physikalischer Messwerte gegeben, die für die Beurteilung des Rohmaterials, zur Produktionsüberwachung und zur Qualitätsbestimmung von Fleisch und Fleischwaren verwendet werden. Es wird über Verfahren zur Ermittlung des pH-Wertes und des Saffthaltevermögens berichtet, die in vergleichenden Untersuchungen getestet worden sind. Autoreferat

Das Referat «Problèmes microbiologiques des eaux minérales non gazifiées et mises en bouteilles» von *E. Schwaller* und *W. Schmidt-Lorenz* war leider bis zum Redaktionsschluss nicht eingetroffen.

# Organische Chemie aus dem Springer-Verlag

J. FALBE

## Synthesen mit Kohlenmonoxyd

1967. 20 Abbildungen. VIII, 212 Seiten

(Organ. Chemie i. E., Bd. 10)

Geb. DM 76,-; US \$ 38.00

"... Das Buch, das sich auch durch übersichtlichen Druck und gute Ausstattung auszeichnet, erweist sich inzwischen in zahlreichen Industrie- und Hochschullaboratorien als unentbehrlicher Helfer."

*Chemiker-Zeitung*

H.G. FRANCK, G. COLLIN

## Steinkohlenteer

Chemie, Technologie und Verwendung

1968. 42 Abbildungen. VIII, 245 Seiten

Geb. DM 79,-; US \$ 39.50

ISBN 3-540-04118-4

A. GOSSAUER

## Die Chemie der Pyrrole

1974. 17 Abbildungen. XX, 433 Seiten

(Organ. Chemie i. E., Bd. 15)

Geb. DM 182,-; US \$ 91.00

ISBN 3-540-06603-9

"... Das Buch ist von Interesse für Biochemiker, von außerordentlichem Wert aber für den präparativ tätigen organischen Chemiker."

*Studia Biophysica*

G. HABERMEHL, S. GÖTTLICHER,

E. KLINGBEIL

## Röntgenstrukturanalyse organischer Verbindungen

Eine Einführung

1973. 136 Abbildungen. XII, 268 Seiten

(Anleit. f. d. chem. Lab.praxis, Bd. 12)

Geb. DM 98,-; US \$ 49.00

ISBN 3-540-06091-X

"... Das vorliegende Buch stellt eine ausgezeichnete Einführung in diese Methodik dar..."

Das Buch kann jedem Interessenten für dieses Gebiet sehr empfohlen werden.

*Chimia*

A.R. KATRITZKY, J.M. LAGOWSKI

## Chemie der Heterocyclen

Theoretische Grundlagen. Darstellungsmethoden. Reaktionen

Übersetzer aus dem Englischen: G. Koch

1968. XII, 183 Seiten

Geb. DM 63,-; US \$ 31.50

ISBN 3-540-04206-7

Studienausgabe:

DM 48,-; US \$ 24.00

ISBN 3-540-04205-9

".. Mit Hilfe ihrer modernen Konzeption haben die Autoren die Fülle der Tatsachen geordnet und diejenigen Faktoren herausgestellt, die in der Chemie der Heteroaromaten eine Rolle spielen; und das Verständnis für sie erleichtert. ...die Übersetzung ist gut gelungen, so daß es Studenten als Ergänzung zu einem Lehrbuch wärmstens empfohlen werden kann. Darüber hinaus wird es aber auch ...vielen Fachkollegen in der wissenschaftlichen und industriellen Forschung nützliche Dienste leisten."

*Tenside*

M. SCHLOSSER

## Struktur und Reaktivität polarer Organometalle

Eine Einführung in die Chemie organischer Alkali- und Erdalkalimetall-Verbindungen.

1973. 29 Abbildungen. XI, 187 Seiten

(Organ. Chemie i. E., Bd. 14)

Geb. DM 88,-; US \$ 44.00

ISBN 3-540-05719-6

"... Diese sehr klar und übersichtlich geschriebene Monographie wendet sich in erster Linie an den Studenten und Nicht-Spezialisten, sie wird jedoch auch für den Fachmann von großem Interesse sein."

*Colloid und Polymer Science*

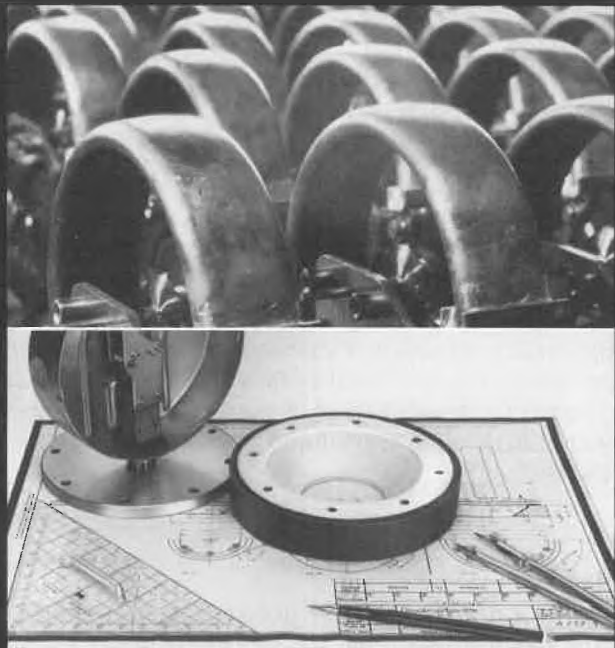
Preisänderungen vorbehalten



Springer-Verlag  
Berlin Heidelberg New York

5453/4/1

## Was immer Sie auch messen müssen: Messen Sie HAENNI an Ihren Meßproblemen!



In kaum einer anderen Branche gibt es so vielfältige meßtechnische Aufgaben wie in der chemischen Industrie. Deshalb ist es wichtig, einen Partner zu haben, auf dessen Know-how Verlaß ist. Sofern Sie es noch nicht sind, möchten wir dieser Partner auch für Sie werden. Dabei dürfen Sie uns getrost an Ihren kompliziertesten Meßproblemen messen. Schon unser Normalprogramm enthält eine breite Palette von Meßgeräten für die chemische Industrie. Doch auch wenn Sie messen müssen, was noch nie gemessen wurde, ist Ihr Problem bei uns in kompetenten Händen.

Bundesrepublik  
Deutschland:

Haenni & Cie. mbH  
Nauheimer Straße 78-80  
D-7000 Stuttgart 50  
Telefon (0711) 561166  
Telex 7254404

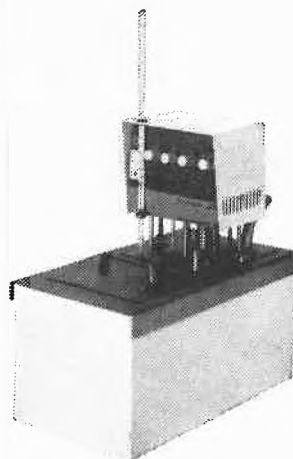
Schweiz:

Haenni & Cie. AG  
CH-3303 Jegenstorf  
Telefon (031) 960011  
Telex 32386

**INSTRUMENTS HAENNI MESSGERÄTE**

**HAENNI MESSGERÄTE**

## THERMOMIX® -1400 System



Vollelektronische  
Steuerung

NTC- oder  
PT100-Fühler

Proportionalregelung

Trockenlaufschutz

Bausteinsystem. Einfache Kombination mit  
diversen Badgefäßen und Zusatzgeräten,  
Schüttel- und Kühlaggregate.

**Dr. Bender & Dr. Hobein AG**  
8042 Zürich 01 26 17 77

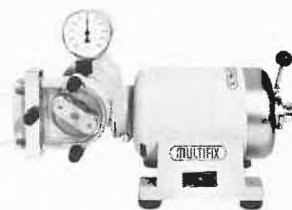


Leserdienst 8

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 4021 Basel**  
Industrieservice und  
Verfahrenstechnik  
Amerbachstrasse 45  
Telex 62 666  
Tel. 061 26 68 63 / 33 99 17

Leserdienst 9

**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



# Praxis, Technik



ILMAC 1978

## 4. Schweizerisches Treffen für Chemie

zugleich 146. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen.

Unter der Leitung von *L. Scheck*, Ciba-Geigy AG führte die Vereinigung diplomierter Chemiker HTL eine Vortragsreihe über das Thema

### **Erfassung der Schadstoffexpositionen (toxische Gase und Stäube in der Luft) von Mitarbeitern während der Arbeitszeit**

durch. Die einzelnen Themen wurden durch Beauftragte der Firmen Ciba-Geigy, Lonza, Roche und Sandoz bestimmt, und die praktischen Versuche mit Hilfe der Eidophor®-Grossprojektion präsentiert.

Dr. *Raeto Schett*, Mitglied der Generaldirektion der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, führte in die nachfolgenden Referate ein.

### **Erfassung der Schadstoffexpositionen (toxische Gase und Stäube in der Luft) von Mitarbeitern während der Arbeitszeit**



Leo M. Scheck\*,  
Ciba-Geigy AG

#### **Messtechnik nach NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health, USA)**

Anfangs 1976 wurden wir von Vertretern unserer amerikanischen Tochtergesellschaften in konkreter Weise über die in USA aktuelle Situation des Gebietes *Industrial Hygiene* orientiert.

Man erkannte sofort, dass eine Übertragung nach Europa und damit in die Schweiz relativ rasch erfolgen könnte und beschloss, Präventivmassnahmen zu ergreifen.

In erster Linie ging es darum, die Situation in USA aus eigener Anschauung kennenzulernen, Grundlagen für die erforderliche Messtechnik zu erwerben, um schliesslich einen gewissen eigenen *Know how* aufzubauen.

Im Mai 1976 erhielt ich die Gelegenheit, einen Kurs betreffend die Messtechnik auf dem Gebiet *Industrial Hygiene* zu besuchen. Der Kurs wurde von NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) in Cincinnati durchgeführt.

Danach konnte ich einige unserer USA-Werke besuchen, um zu erleben, wie sich das verstaatlichte Gebiet *Industrial Hygiene* auf die Industrie auswirkt. Seit Mai 1976 wurde nun die Situation bzw. die Entwicklung des Gebietes in USA sowie die Übertragung nach Europa genauestens verfolgt und die Messtechnik auf unsere Verhältnisse in der Schweiz übertragen.

#### **Situation in USA**

Der amerikanische Name *Industrial Hygiene* umfasst im weitesten Sinne die verschiedenartigsten, gesundheitsschädigenden Expositionsquellen:

- toxische Gase, Dämpfe und Stäube in der Luft
- Hitzeeinwirkung
- Strahlung (ionisierende, nichtionisierende)
- Vibration
- Beleuchtung
- Lärm
- Ventilation etc.

Jeder Betrieb mit mehr als 8 Mitarbeitern ist staatlich inspektionspflichtig; jeder grössere Betrieb verfügt über eigene interne Organisationen, die sich ausschliesslich mit Sicherheit und Arbeitsplatzhygiene befassen. Unter diese Inspektionspflicht fallen *alle Branchen der Industrie*, auch Hotellerie, Universitäten, Spitäler, Lebensmittelindustrie etc.

\* Leo M. Scheck, Chemiker HTL, Prokurist Ciba-Geigy AG, Leitung der Abt. Analytik/Qualitätskontrolle, Werk Kaisten, CH-4336 Kaisten

Verschiedene staatliche, halbstaatliche und private Organisationen sind auf diesem stark expandierenden Gebiet aktiv tätig.

Die wichtigsten seien hier kurz erwähnt:

*OSHA (Occupational Safety and Health Administration, Departement of Labor)*

Funktionsweise:

- Überwachung der Vorschriften betreffend Sicherheit und Arbeitsplatzhygiene in Industrie und Gewerbe im ganzen Staat
- Abfassung und Inkraftsetzung von neuen Vorschriften
- Registrierung von Normen
- Inkraftsetzung von Prüfkriterien
- Durchführung von Fabrikinspektionen

Der OSHA-Präsident Dr. Corn stellte im Verlaufe 1976/77 allein 1000 Fabrikinspektoren (Industrial Hygienists) ein, um die Kontrolle der prüfpflichtigen Betriebe zu intensivieren. Damals verfügte USA über 300 Inspektoren! Das Ausmass der Anstrengung wird verdeutlicht durch die Tatsache, dass ein OSHA-Inspektor über einen Hochschulabschluss in Chemie sowie einer 6-12-monatigen Zusatzausbildung verfügen muss.

*NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health, US-Departement of Health, Education and Welfare)*

Funktionsweise:

- Forschungs- und Entwicklungszentrum auf dem Gebiet *Industrial Hygiene*, im Auftrag von OSHA
  - Durchführen von Ausbildungskursen
  - Ausarbeitung von Mess- und Prüfmethode
  - Prüfung bzw. Entwicklung von Messinstrumenten
  - Vorschläge von Standardgrenzwerten und Normen zu Händen von OSHA
  - Industrierberatung
  - Veröffentlichung von Prüfkriterien
  - Zusammenarbeit mit Universitäten

Die beiden Organisationen

*AHIA (American Industrial Hygiene Association)*

*ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists)*

pfliegen intensiven fachlichen Erfahrungsaustausch unter den Mitgliedern, sie arbeiten eng mit NIOSH, OSHA und den Universitäten zusammen.

Da es sich dabei um eigentliche *Vereine* handelt, deren Mitglieder ausschliesslich *Industrial Hygienists* sind, bestehen natürlich auch noch gewisse standespolitische Interessen.

Will man nun die Problematik *Industrial Hygiene* auf unsere europäischen, speziell aber auf schweizerische Verhältnisse übertragen, so stellt man vorerst einmal fest, dass bedingt durch unsere Technologie, das recht hohe Sicherheitsniveau und vor allem durch das *hohe Sicherheitsbewusstsein bei den Mitarbeitern*, viele Pro-

bleme gar nicht existieren, oder nur von untergeordneter Bedeutung sind.

Unsere Arbeitsplätze in der Schweiz sind im allgemeinen gut, verglichen mit USA sogar perfekt.

Grundsätzlich sollten zwei Problemkreise unterschieden werden:

- Messen von Schadstoffexpositionen
- Verhindern von Schadstoffexpositionen

Interessanterweise nehmen die Amerikaner diese Aufteilung nicht sehr ernst. Man kann im Moment feststellen, dass eine ungeheure Messeuphorie besteht und dass das *Verhindern* eigentlich sekundäre Bedeutung hat. OSHA und NIOSH sind jetzt sehr stark unter Beschuss, weil für die Messerei ungeheure Mittel eingesetzt werden. Sanierungen von Anlagen, Verbesserung der Arbeitsplatzhygiene im allgemeinen werden erst *nach* den Messungen durchgeführt. Dies führt dazu, dass enorme Datenmengen gesammelt werden, die aber in Ermangelung von MAK-Werten, Grenzwerten, Aktion-Limits etc. nicht interpretiert werden können. Man sucht viel zu wenig nach Korrelationen zwischen den technischen Messergebnissen und dem tatsächlichen Verhalten des Menschen.

Die übertriebene Messerei führt dazu, dass die Mess- und Analysetechnik zu einem definierten Industriezweig wurde. Fast täglich erscheinen neue und noch bessere Geräte und Monitoren auf dem Markt. Die moderne Technologie der Instrumentalanalytik gestattet heute, Bruchteile von ppm und ppb-Konzentrationen zu erfassen, so dass man die Gefahr läuft, bald alles in allem nachweisen zu können. Es sind genügend Fälle übertriebener analytischer Genauigkeit, meist noch verbunden mit Fehlinterpretationen, bekannt, beispielsweise DDT, das man noch im Polareis finden wollte.

Nun gibt es noch einen anderen Interessentenkreis, der auch mitwirkt: die *Gewerkschaften*. Hier geht es nicht um die Schaffung sauberer Arbeitsplätze primär, sondern es wird das Ziel verfolgt, Expositionen in Geld umzusetzen. Dieser Trend wird dadurch verstärkt, dass die Industrie verpflichtet ist, Messwerte zahlenmässig an die Mitarbeiter abzugeben. Die Mitarbeiter ihrerseits sind im Besitze eines MAK-Wert-Verzeichnisses und somit ist die Voraussetzung für eine echte Kuhhandelsituation gegeben. Es besteht also die Gefahr, dass auf dem ganzen Gebiet *Industrial Hygiene* masslos übertrieben wird und es wird unsere Aufgabe sein, die notwendigen Konsequenzen zu ziehen und einen Weg in der gesunden Mitte zu beschreiten.

#### Situation in England

Der englische Staat ist jetzt daran, Vorschriften für Fabrikinspektionen aufzustellen. Die Situation ist annähernd gleich wie diejenige von USA. Es wurden viele staatliche Laboratorien geschaffen, die sich intensiv mit der Messtechnik abgeben und eigene Bemusterungssysteme entwickeln. Auch die Industrie

wurde bereits verpflichtet, Informationen über die aktuellen Expositionen zahlenmässig abzugeben.

### Situation in Deutschland

In der Bundesrepublik Deutschland stellt man einen eindeutigen Trend in Richtung USA und UK fest. Hauptsächlich wurden zuerst der Bergbau, die Schwermetallindustrie und jetzt in neuerer Zeit auch die Chemie davon betroffen. Ein zweiter Trend zeichnet sich ab: die ständige Senkung der MAK-Werte. Ein gutes Beispiel ist Benzol, dessen MAK auf 1 ppm gesenkt werden soll; es wurden sogar Stimmen laut, den MAK auf 0 ppm festzusetzen. Da Gauss gestorben ist, fragt niemand mehr, ob dies vernünftig ist. Man ist sich der Konsequenzen derartiger MAK-Senkungen kaum richtig bewusst. In Tat und Wahrheit aber bedeutet eine derartige MAK-Veränderung das Auslösen von Messaufträgen und mit grösster Wahrscheinlichkeit die Sanierung der Anlagen. Ob dies dann aber bei derart kleinen Konzentrationen überhaupt möglich ist, erscheint eher fraglich.

### Situation in der Schweiz

Man Monitoring Messungen sind seit einigen Jahren in der Aluminiumindustrie, der Reaktorindustrie sowie in Zement- und Asbestindustrien bekannt. Hauptsächlich geht es dabei um Staubmessungen, Erfassung von radioaktiver Strahlung, Lärmmessungen etc. Von staatlicher Seite her arbeiten SUVA und BIGA auf diesem Gebiet. Was Messungen von organischen Schadstoffen anbelangt, wurde unserer Ansicht nach noch zu wenig unternommen.

Durch die Übernahme der Messmethodik nach NIOSH und deren Weiterentwicklung insbesondere auf dem Gebiet «Adsorption/Desorption an aktiven Trägern» sowie die Kurzzeitmesstechnik von F. Raschdorf hat unsere Firma in relativ kurzer Zeit einen gewissen *Know How* erworben und ist heute in der Lage, nach Bedarf Messungen durchzuführen.

Das Konzept *Man Monitoring* basiert aber ganz klar auf der bereits erwähnten Zweiteilung der Problematik:

- *Verhindern* von Expositionen aller Art
- *Messen* von Expositionen

Es war von Anfang an klar, dass das Schwergewicht unserer Aktivitäten beim *Verhindern* von Expositionen liegen muss. Mit anderen Worten, es gilt von unseren modernen technologischen Möglichkeiten und unserem Sicherheitsbewusstsein zu profitieren und präventiv gegen Schadstoffexpositionen zu wirken.

Damit *kann und soll* der Messaufwand auf einem minimalen Pegel bleiben.

Messaufträge sollen nur dann durchgeführt werden, wenn echte Indikationen für erhöhte Expositionen oder für eine Gefährdung der Mitarbeiter vorliegen, und wenn gleichzeitig die unbedingt erforderliche Vergleichsbasis für die Interpretation vorliegt. Dies können MAK und Action Levels sein, oder aber in vielen

Fällen die Überlagerung der Messungen mit medizinischen Daten (Urin-, Blutanalysen, Metabolitenbestimmungen etc.).

Wir sind uns auch bewusst, dass jeder Messauftrag Sanierungsmassnahmen auslösen kann; was bedeutet, dass mit der Auslösung von Messungen die Verpflichtung zur Sanierung eingegangen werden muss.

### Prinzip der Schadstoffmessungen

Die Ausführungen beschränken sich auf die Erfassung von Gasen, Dämpfen und Stäuben sowie deren hybride Gemische. Ähnliche Überlegungen gelten sinngemäss für andere Expositionsarten, wie Lärm, Strahlung etc. Grundsätzlich lassen sich zwei verschiedene Messtechniken unterscheiden:

- *direkte Messungen* (direkt reading Instruments)
  - Monitoren oder Indikatoren, die an Ort und Stelle eingesetzt werden und die momentane Konzentration von Schadstoffen oder von schädigenden Quellen anzeigen.
  - Bekannt sind: CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>-Monitoren, tragbare Gaschromatographen, IR-Geräte, Explosimeter, Prüfröhrchen etc.
  - Diese Art der Messtechnik liefert eine Art *Momentaufnahme*. Einige dieser Instrumente können auch mit Integratoren versehen werden, so dass sie bedingt für Langzeitmessungen eingesetzt werden können.

- *indirekte Messtechnik*

Diese Technik beruht auf folgenden Operationen:

- Musterziehung mittels stationären oder persönlich zugeteilten Monitoren
- Laborauswertung mittels konventioneller Analytik

Es sind dies meist Adsorptionssysteme für Gase und Dämpfe, Filtersätze und Zyclonabscheider sowie Impingersysteme für Stäube sowie Kombinationen davon für hybride Systeme.

Bei NIOSH wird nun gerade die indirekte Messtechnik vorgezogen, weil sie Langzeitmessungen ermöglicht (z. B. über 8 Stunden) und weil die Auswertung genau, reproduzierbar und selektiv ist, bzw. sein kann.

Die *Musterziehung* erfolgt mit kleinen, tragbaren Pumpen, die über längere Zeit einen sehr konstanten Durchfluss garantieren (bis zu 32 h). Die Pumpen arbeiten je nach Einsatzgebiet und Problem mit Durchflüssen bis zu 50 ml/min, bis zu 200 ml/min zur Bemusterung von Gasen und Dämpfen an aktiven Trägermaterialien, oder bis zu 4000 ml/min für die Erfassung von Stäuben oder für Flüssigadsorptionen in Impingersystemen.

Die von der Pumpe angesaugte Luft durchfließt das Adsorptionssystem (aktive Träger, Filtersätze, Impinger). Um repräsentative Proben zu erhalten, wird die Luft möglichst nahe beim Mund bzw. bei der Nase

angesaugt. Die so gezogenen Muster werden im Laboratorium ausgewertet. Aktive Trägermaterialien werden mit einem leichtflüchtigen Lösungsmittel extrahiert, entweder in Form einer Soxhletextraktion, oder mittels Schüttelmaschinen oder Ultraschalleinwirkung. Der Extrakt wird konventioneller Laborgaschromatographie unterzogen.

Filterrückstände können entweder gravimetrisch bestimmt, oder aber mikroskopisch ausgewertet werden. Dazu dienen spezielle Lösungsmittel, mit denen die Filter auf Objektträger «aufgelöst» werden, so dass eine transparente Schicht entsteht, und die Staubpartikel gezählt und visuell auf ihre Form beurteilt werden können (Fasern, Asbest).

Diese Analysetechnik erfordert offensichtlich keine analytische Akrobatik, weil sie die Konzentrationseffekte ausnutzt.

Im Falle der Adsorption mittels Aktivkohle oder Silicagel werden normalerweise Durchflussraten bis zu 200 ml/min angewendet. Somit können während 8 Stunden Schadstoffe aus 100 l Luft auf 100 bzw. 150 mg aktivem Träger aufkonzentriert werden. Verwendet man nur 1 ml Lösungsmittel zur Desorption, so können auf diese Weise mit Leichtigkeit  $10^{-3}$  ppm eines Schadstoffes in der Luft nachgewiesen werden (0,1 bis  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Diese Angabe basiert auf der Tatsache, dass mit Normaldetektoren (FID, WLD) Substanzmengen von  $1 \mu\text{g}$  detektiert werden können.

Die Feldapplikation der Methode ist also relativ einfach, sie ist aber gewissen Störeffekten unterworfen. Um sichere Aussagen zu erreichen, müssen umfangreiche Laborarbeiten vorausgesetzt werden. Insbesondere geht es darum, folgende Parameter zu erfassen und zu beherrschen:

- Adsorption bzw. Adsorptionsgrad
- Durchbruchzeit
- Desorption bzw. Desorptionsgrad
- Identifikation der Komponenten
- Einflüsse im GC durch andere Komponenten
- Einfluss von z.B. Luftfeuchtigkeit auf die Adsorptionssysteme

Die Identifikation der gesuchten Komponenten ist meist einfach und man kann mit konventioneller Labortechnik operieren, wie z.B. Zumischen der gesuchten Komponente, Bestätigung auf anderen Trennsäulen. In schwierigen Fällen allerdings muss mit GC/MS-Koppelung gearbeitet werden. Dies kann dann notwendig werden, wenn in einem Fabrikationslokal noch andere Produkte hergestellt werden. Es ist in diesen Fällen notwendig, den Produktmix zur Zeit der Messungen genau zu kennen um die Identifikation zu garantieren.

*Adsorptions- und Desorptionsgrad* sind bereits schwieriger zu bestimmen, weil eine direkte Abhängigkeit besteht. Mit anderen Worten, man kann den Adsorptionsgrad nicht bestimmen, wenn der Desorptionsgrad nicht bekannt ist und umgekehrt. Auch kann z. B. die

Luftfeuchtigkeit den Adsorptionsgrad beeinflussen. Auch andere Komponenten wie Lösungsmitteldämpfe etc. können sich auf das Adsorptionsverhalten auswirken.

In der Praxis wird die Adsorption mit genau eingestellten, synthetischen Gasmischungen unter möglichst realistischen Bedingungen gemessen.

Eine grobe Überprüfung des Adsorptionsgrades kann bereits durch die Beschaffenheit der Adsorptionsröhrchen selbst durchgeführt werden. Die Röhrchen beinhalten getrennte Zonen zu je 100 bzw. 50 mg aktivem Trägermaterial. Nach NIOSH wird die Adsorption als genügend bezeichnet, wenn in der kleineren Zone weniger als 20% der Schadstoffmenge enthalten ist, als in der grösseren Zone. Unter dieser Voraussetzung dürfen die Mengen beider Zonen addiert werden und man rechnet dann mit einem Adsorptionsgrad von besser 95%. Die Bestätigung dieser Verteilung kann ohne optimale Desorptionsbedingungen erhalten werden, weil die Bestimmung relativ sein kann. (dies ist eine Behauptung und das Experiment zeigt meist andere Resultate).

Die Adsorptionsparameter werden nun mit Hilfe synthetischer Gasmischungen optimiert und zwar in Funktion der Durchflussmenge pro Zeit und der Konzentration des Schadstoffes, sowie der aktuellen Luftfeuchtigkeit und der Konzentration anderer Schadstoffe.

Die Herstellung exakt eingestellter Gase im ppm- und ppb-Bereich ist sehr schwierig. Grundsätzlich kann man zwei Verfahren anwenden:

- statische Systeme
- dynamische Systeme

*Statische Systeme* haben den Vorteil, dass die Gasgemische bezüglich ihrer Zusammensetzung besser und genauer eingestellt werden können, sie haben aber den grossen Nachteil, dass Adsorptionseffekte an den Glaswandungen der verwendeten Apparaturen auftreten können. Dies bedeutet, dass statische Systeme fast immer zu niedrige Konzentrationen liefern.

*Dynamische Systeme* sind diesen Adsorptionseffekten praktisch nicht unterworfen, jedoch stellen sich Probleme bezüglich Einhaltung der Dosierungsparameter (Durchfluss, Temperatur, Druck, Luftbefeuchtung). Folgende Systeme können je nach Substanz und Problemstellung verwendet werden:

- Gasflaschen bzw. Gasbehälter bis zu  $1 \text{ m}^3$  Inhalt
- Gassäcke bis zu 100 l Inhalt
- beheizbare Gasmäuse
- Gassättigung via Dampfdruck
- Gassättigung mittels Permeation
- Gassättigung mittels Diffusion

Daneben besteht auch die Möglichkeit, die zu adsorbierende Substanz in Lösung direkt auf den Aktivträger aufzumessen und anschliessend während 2 bis 8 Stunden mit Luft zu durchspülen, um eine praxis-

nahe Konzentrationsverteilung auf dem Träger zu erhalten.

Ein weiterer Weg zur Bestimmung der Adsorptionscharakteristik wurde von *F. Raschdorf* aufgezeigt. Er beruht darauf, dass das Adsorptionsmaterial als *gaschromatographische Trennsäule* eingesetzt wird. Man bestimmt sodann die Retentionszeiten bei verschiedenen Temperaturen und extrapoliert in einem doppelt logarithmischen System auf Zimmertemperatur. Mit diesem Verfahren erhält man sehr rasch die *sogenannte Durchbruchzeit*.

Die *Desorption* erfolgt mit Lösungsmitteln wie  $\text{CS}_2$  oder Methylenchlorid in Soxhletextraktoren, Schüttelmaschinen oder Ultraschallbädern, weniger häufig durch Thermodesorption.

Soxhletextraktoren liefern in der Regel einen höheren Desorptionsgrad, aber der zeitliche Aufwand ist beträchtlich (mehrere Stunden pro Probe).

Mit Schüttelmaschinen oder Ultraschalleinwirkung wird nur ein Gleichgewicht erreicht zwischen Substanz, die auf dem Träger zurückbleibt und Substanz, die in Lösung geht. Die Extraktion ist aber sehr rasch (Minuten) und bei Einhaltung konstanter Temperatur gut reproduzierbar.

Thermodesorption von aktiven Trägern ist prinzipiell möglich, birgt aber die Gefahr von Durolyse und/oder katalytischen Reaktionen während der Desorption.

Es konnte bei unseren Laborversuchen gezeigt werden, dass genau das gleiche Gleichgewicht erreicht wird, wenn man zu Lösungen bekannter Konzentration frisches Trägermaterial zugibt. Somit ist die Desorption sehr rasch bestimmt und absolut von der Gasphasenadsorption unabhängig.

Nun fehlt noch eine wesentliche Bedingung für die Feldapplikation:

### Die Eichung der Monitoren

Die Pumpen sind vor und nach den Messungen genau auf den gewünschten Durchfluss einzustellen und auf Konstanz zu überprüfen. Dies erreicht man mit Seifenblasenströmungsmessern, Rotametern, Gasuhren oder aber mit Kalibrierstationen, die im Kofferdeckel der Du Pont-Ausrüstung eingebaut sind.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass eine Messung nur dann erfolgreich sein kann, wenn folgende Parameter beherrscht werden:

- Adsorption
- Desorption
- Analytik, Identifikation
- Kenntnis möglicher Störeinflüsse
- Konstanter Durchfluss während der Messung
- Überwachung der zu bemusternden Personen

### Sampler

Es wurden ca. 10 verschiedene Typen von Bemusterungspumpen getestet. Den Anforderungen am besten

gerecht wurden die Pumpen von Du Pont mit folgenden, geprüften Eigenschaften:

- lange Laufzeit mit wiederaufladbaren Akkus, bis zu 30 Stunden
- hohe Konstanz des Durchflusses
- automatische Kompensation von Druckschwankungen bis zu 30 psi
- Low Flow Detektor
- Battery Check
- einsetzbar bei  $-20$  bis  $+40^\circ\text{C}$
- Service in der Schweiz
- Exschutz in Methan/Luft-Atmosphäre
- Korrosionsbeständigkeit

### Applikationstechnik

Zur Durchführung von Messungen ist eine umfangreiche Bemusterungsplanung erforderlich, um mit einem Minimum an Messungen ein Optimum an Information zu gewinnen. Der Preis einer Messung ist recht hoch, so dass sich vor den Versuchen eine gründliche Absprache mit dem Betriebsleiter und der unterstützenden Analytik lohnt. Ebenfalls muss die Aktion mit der Arbeitstoxikologie, insbesondere aber mit den Werkärzten koordiniert werden, damit gleichzeitig die notwendige medizinische Information beschafft werden kann (Urin-, Blutanalysen, Metabolitenbestimmungen). Je nach dem wie die Pumpen eingesetzt werden, resultieren verschiedene Aussagen:

- Gesamtexposition z.B. über 8 Stunden, mit MAK vergleichbare Werte
- Kurzzeitmessungen, randomisiert über die Arbeitszeit des Mitarbeiters verteilt, Erfassung von Konzentrationsspitzen
- Operationsspezifische Messungen, jeder Arbeitsschritt wird separat bemustert
- Ermittlung der Gebäudekonzentrationsverteilung durch stationär aufgestellte Monitoren

Allein diese vier verschiedenen Messanordnungen bedingen eine ganze Reihe von Versuchen. Dazu kommt, dass aus rein statistischen Überlegungen mehrere Personen in den Bemusterungsplan involviert werden müssen, dass unter Umständen im Schichtbetrieb bemustert werden muss, und dass meteorologische Aspekte eine Rolle spielen können.

### Information und Motivation

Da mit dieser Messtechnik der Mitarbeiter direkt betroffen wird -, er ist der Träger der Monitoren und wird unter Umständen vermehrt medizinisch überwacht - bedarf es einer starken Motivation und einer geeigneten Information *vor und nach den Messungen*. Der Mitarbeiter muss wissen, warum er einen Monitor tragen muss, er darf *nicht verängstigt werden, hat aber seinerseits auch die Pflicht, aktiv mitzuarbeiten*. Er soll alle besonderen Vorkommnisse, die nicht der Norm entsprechen, seinen Vorgesetzten melden. Diese Mel-

dungen bilden einen wesentlichen Bestandteil der Interpretation.

Andererseits hat er den Anspruch, über die Messergebnisse *in geeigneter Form* orientiert zu werden.

Der Auftraggeber hat sich bewusst zu sein, dass mit der Auslösung des Messauftrages quasi ein Sanierungskredit gesprochen werden muss, denn er ist verpflichtet, bei schlechten oder kritischen Messergebnissen *Massnahmen zu treffen*.

Persönlich bin ich der Meinung, dass man grundsätzlich mit der Durchführung von Messaufträgen zurückhaltend sein soll, aber dann aktiv werden muss, wenn genügend gewichtige Indikationen vorliegen.

Dies aus folgenden Gründen:

- Verhindern von Expositionen ist besser als Messen
- Messungen dürfen nicht zur übertriebenen Routine werden
- die Messungen nehmen dem Betriebsleiter die Verantwortung nicht ab
- Messungen sind teuer
- Messungen sollen nur dann durchgeführt werden, wenn auf medizinischer Seite genügend Information für eine seriöse Interpretation vorliegt
- Oft ist der Einsatz von stationären Monitoren vorzuziehen

## Kurzzeitmessungen im ppm- und ppb-Bereich



F. Raschdorf\*,  
Ciba-Geigy AG

Nachdem Sie Herr *Scheck* in die Problematik der Überwachung von toxischen Substanzen am Arbeitsplatz eingeführt hat, möchte ich auf ein Teilgebiet – die Kurzzeitmessung von Schadstoffen – näher eingehen. Die Prüfung der Umgebungsluft mit sogenannten Drägerprüfröhrchen stellt wohl die eleganteste Kurzzeitmessmethode dar. Sofort nach der Probenahme kann der Sicherheitsbeauftragte anhand der Färbung der Röhrchenfüllung die Konzentration der zu bestimmenden Substanz ablesen. Leider ist der Einsatz der Röhrchen in der Hauptsache auf den ppm-Bereich beschränkt und die Selektivität der Röhrchen ist nicht für alle Messprobleme ausreichend. Ich möchte daher eine Methode vorstellen, die wir seit Jahren in der Ciba-Geigy mit Erfolg einsetzen und die sich bis in den ppb-Bereich erstreckt. Wie bei der NIOSH-Methode wird die Substanz auf Adsorptionsröhrchen angereichert und nach der Desorption mit Hilfe eines Gaschromatographen von ihren Begleitverbindungen getrennt und selektiv gemessen.

### Warum Kurzzeitmessung

Wie bekannt, ist die maximale Arbeitsplatzkonzentration – kurz MAK genannt – die zulässige Konzentration

\* Fritz Raschdorf, Zentrale Analytik, Ciba-Geigy AG, K 127.3.90, CH-4002 Basel

tion einer toxischen Substanz, der ein Arbeiter während eines 8-Stunden-Arbeitstages ausgesetzt sein darf. Der Wert ist ein Durchschnittswert. Im einfachsten Fall wird die Konzentration der Substanz über den zu überwachenden Zeitraum gleich hoch bleiben. Dies ist jedoch eine Seltenheit. Viel eher ist die Konzentration der Substanz, je nach Betriebsbedingungen, Schwankungen unterworfen. Es ist durchaus denkbar, dass die zu untersuchende Verbindung kurzzeitig hohe Konzentrationen erreicht, die dann wieder auf Null absinken. Das Analysenergebnis ist ausserdem abhängig von der Dauer der Anwesenheit des Mitarbeiters an den entsprechenden Fabrikationsplätzen.

So wird bei der Auswertung, sicher aber bei dem Versuch, Massnahmen gegen unerwünschte Emissionen zu treffen, die Frage auftauchen, wann und wo die toxischen Substanzen auftreten. Es sind also zur Beantwortung der Frage in kurzen Abständen und an den verschiedensten Orten Muster zu ziehen. Solche Messungen bezeichnen wir mit Kurzzeitmessungen. Da die Probenahmezeit und damit die Probenahmehöhe bei Kurzzeitmessungen naturgemäss limitiert sind, muss für die Kurzzeitmessungen eine entsprechende Messmethode und ein passendes Anreicherungssystem zur Verfügung stehen.

### Wesen der Adsorptionsmittel

Die MAK-Bestimmung nach der NIOSH-Methode sieht Aktivkohle als Adsorbens für die Schadstoffe vor. Wie von Herrn *Scheck* bereits dargelegt, wird die Aktivkohle nach der Probenahme im Labor mit einem Lösungsmittel extrahiert und ein Alequot in einen Gaschromatographen injiziert.

Wird zum Beispiel 1 Liter Probeluft über das Adsorbens gesaugt, anschliessend die Substanz mit 1 ml CS<sub>2</sub> von der Aktivkohle extrahiert und 1 µl in den Gaschromatographen injiziert, so entspricht dies 1 ml Probeluft. Da die Nachweisgrenze der meisten gaschromatographischen Detektoren 1 ng beträgt, befindet man sich im

ppm-Bereich. Der MAK-Wert vieler Substanzen liegt aber heute im Bereich von 10–50 ppb, so dass die Methode für Kurzzeitmessungen nicht sehr ideal ist. Um in den Ultraspurenbereich zu gelangen, müssten bis zu 100 Liter Probeluft gezogen und auf der zu extrahierenden Adsorptionsstrecke angereichert werden, um diese geringen Gehalte noch feststellen zu können. Schuld an dem Verdünnungseffekt ist das Lösungsmittel. Es liegt daher nahe, die Desorption der adsorbierten Substanz ohne Lösungsmittel durchzuführen. Dies kann durch Erhitzen des Adsorbens geschehen. Wie man sich vorstellen kann, ist Aktivkohle nicht ideal, da sie adsorbierte Substanzen kräftig zurückhält und recht hohe Temperaturen zur Desorption eingesetzt werden müssten. Die gaschromatographische Phasengleichgewichtsmethode zur Spurenanalyse von flüchtigen Verbindungen in der Luft einzusetzen, hatte schon *J. Janák* [1] 1967 vorgeschlagen. Meines Wissens ist dann 1972 von *L. Collier* [2] zur Bestimmung von Bis-chlormethyläther in Umgebungsluft die Methode in der Praxis erprobt worden. *L. Collier* verwendete Porapak Q – ein Styrolpolymer.

Da eine grosse Zahl gaschromatographischer Phasen zur Verfügung steht und je nach Problem die geeignetste ausgesucht werden kann, besitzt die Methode heute eine grosse Flexibilität und wird allen Anforderungen gerecht. Im Gegensatz zur Aktivkohle, bei der in der Hauptsache Adsorptionskräfte wirksam sind, sind bei gaschromatographischen Phasen Adsorptionskräfte gering. Die Spurenverbindungen werden im Flüssigkeitsfilm der Phase gelöst und sind also in der Hitze wieder leicht zu desorbieren.

Ich möchte nun das Handwerkszeug der Methode vorstellen und wähle die Bestimmung von Dimethylsulfat in Luft als Beispiel, um das ganze an einigen Messparametern zu veranschaulichen.

Im ersten Teil soll auf das Probenahmeröhrchen und die Probenahmetechnik, im zweiten Teil auf die Desorptions- und Messtechnik eingegangen werden.

#### Anforderungen an das Adsorptionsmittel

Das Adsorbens zur Anreicherung der Spurenverbindung ist in ein Glasröhrchen zwischen Quarzwattepuffen abgefüllt. Das Glasröhrchen hat eine Länge von 16 cm und einen Aussendurchmesser von  $\frac{1}{4}$ ". Die Menge an Phasenmaterial wird so gewählt, dass die zu bestimmende Verbindung bei Raumtemperatur ein genügend grosses Retentionsvolumen besitzt und im Adsorptionsröhrchen bleibt, aber bei erhöhter Temperatur wieder genügend leicht desorbiert werden kann. Ich gehe im Laufe des Vortrags noch näher darauf ein. In unserem Beispiel ist das Adsorptionsmittel für das Dimethylsulfat Tenax – ebenfalls ein Styrolpolymer. Die Menge beträgt 70 mg, das ist genügend, um mehr als 10 Liter Probeluft über das Adsorbens zu leiten, ohne dass das Dimethylsulfat wieder das Adsorptionsröhrchen verlässt. Das auf der Abb. 1 dargestellte

Röhrchen wird an die Saugvorrichtung angeschlossen und das Probegas durch das Röhrchen gesaugt.

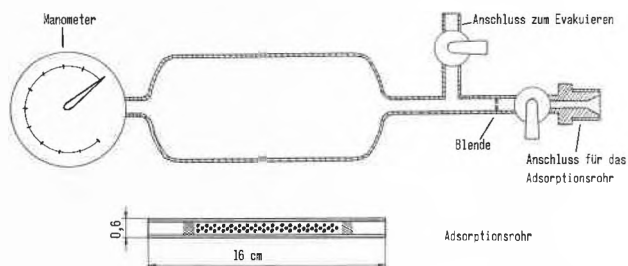


Abb. 1: Probenahmegefäss und Adsorptionsröhrchen zur Probenahme.

Leider ist der Druckverlust über die dichtgepackte Füllung so gross, dass zur Probenahme die von Herrn Scheck vorgestellten Membranpumpen nicht eingesetzt werden können.

#### Probenahme

Zur Probenahme wurde der auf der Abb. 1 skizzierte 1-Liter-Stahlzylinder mit Manometer entwickelt. Der Stahlzylinder wird evakuiert, das Glasröhrchen an das Hahnsystem des Zylinders angeschraubt, und nach Öffnen eines Auf-zu-Hahns wird der Zylinder über das Glasröhrchen gefüllt. Das Manometer zeigt an, wann der Zylinder mit dem Probegas gefüllt ist. Das volle Gefäss entspricht 1 Liter Probegas.

Der Stahlzylinder kann mit einer Wasserstrahlpumpe oder einer Vakuumpumpe neu evakuiert werden und ist dann zur nächsten Probenahme bereit. Das Glasröhrchen ist über eine Blende von 0,2 mm mit dem Zylinder verbunden, damit die Durchflussgeschwindigkeit zu Beginn 200 ml/min nicht übersteigen kann. Der zweite Hahn dient zum schnellen Evakuieren des Stahlzylinders. Liegt der Gehalt der zu messenden Substanz im ppm-Bereich, so werden nur 50–100 ml Probeluft gezogen. Dazu verwenden wir eine 50- bzw. 100-ml-Gasspritze mit einem geeigneten Anschlussstück. Nach der Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen mit Gummistopfen verschlossen und ins Labor spediert.

#### Technik der Kurzzeitmessung

Wie die Abb. 2 zeigt, wird das Röhrchen im Gaschromatographen vor eine gaschromatographische Kolonne geschraubt und über ein Dreiwegmagnetventil mit dem Trägergas verbunden. Das Magnetventil ist in den Gaschromatographen eingebaut, damit auch Direktinjektionen wie im GC-Labor üblich über ein Septum ausgeführt werden können. In den ersten 3 Minuten wird mit Hilfe des Trägergases die Luft aus dem Adsorptionsröhrchen verdrängt.

Der Ofen des Gaschromatographen befindet sich auf Raumtemperatur. Da die Desorption einige Minuten in Anspruch nimmt, muss die vom Adsorptionsröhrchen desorbierte Substanz auf der Trennkolonne nochmals kondensiert werden (cold trapping). Wird das unter-

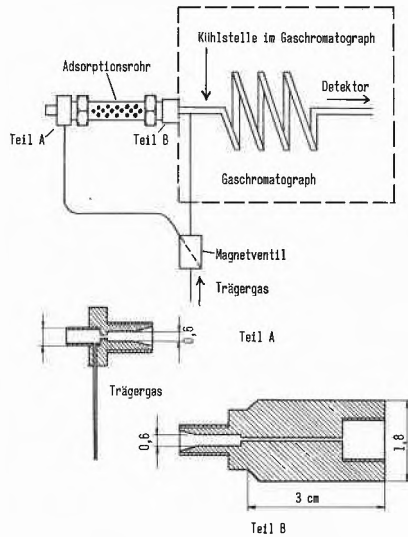


Abb. 2: Gaschromatographie mit gepackter Kolonne.

lassen, so wird der chromatographische Peak der Substanz zu breit.

Die nochmalige Kondensation der Substanz am Anfang der gaschromatographischen Kolonne geschieht mit Trockeneis. Ein Gazekorb mit dem Trockeneis wird über die Kolonne gehängt. Ist das Adsorptionsröhrchen luftfrei, wird ein auf Desorptionstemperatur vorgeheizter Klappofen um das Röhrchen gelegt und die adsorbierte Substanz innerhalb 5 Minuten mit Hilfe des Trägergases auf die gekühlte Strecke der Trennkolonne übertragen. Für unser Beispiel Dimethylsulfat benötigt der Klappofen eine Temperatur von 200°C. Nach den erwähnten 5 Minuten werden Trockeneis und Klappofen entfernt und mit der Gaschromatographie begonnen. Zur Abtrennung des Dimethylsulfats von anderen Begleitverbindungen dient eine 2-m-OV-210-Kolonne. Zur Chromatographie wird der Kolonnenofen von Raumtemperatur auf 120°C aufgeheizt. Die Aufheizung geschieht ballistisch, d.h. der Regler regelt die Temperatur im Gaschromatographen, so schnell es die Ofenheizung erlaubt, auf 120°C.

Das Dimethylsulfat wird mit einem schwefelspezifischen, flammenphotometrischen Detektor gemessen. Bei einer Probenahmemenge von 1 Liter Gas und einer

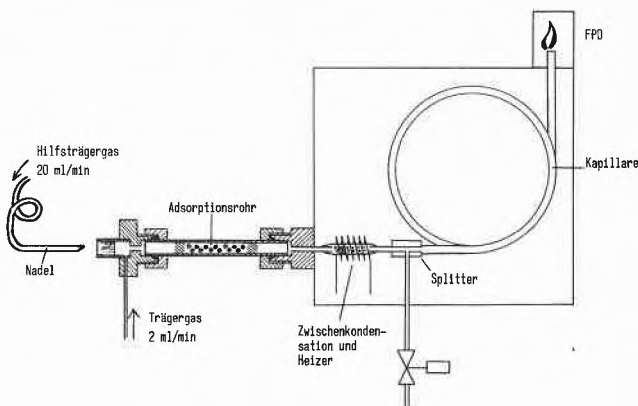


Abb. 3: Gaschromatographie mit Kapillarkolonne.

Nachweisempfindlichkeit von ca. 10 ng liegt die Nachweisgrenze bei 2 ppb. Normalerweise genügt besonders bei Einsatz von spezifischen Detektoren eine gepackte Kolonne. Wir haben aber trotzdem ab und zu Schwierigkeiten bei der Abtrennung von störenden Begleitverbindungen, so dass dann Kapillarkolonnen eingesetzt werden müssen.

Wie die Abb. 3 zeigt, bleibt die Technik. Da aber zur Desorption 15–20 ml Trägergas nötig sind, die Kapillarkolonne aber nur maximal 2 ml Trägergas vertragen kann, gehen wir folgendermassen vor:

Die Trägergasmenge wird auf 2 ml/min eingestellt. Zur Desorption wird zusätzlich ein Hilfsgasstrom von 20 ml/min eingeleitet. Das geschieht mit einer Kanüle über das Septum. Die Zwischenkondensationsstrecke ist ein 5 cm langes Kapillarrohr, in dem sich einige mg des Adsorptionsmaterials befinden. Die Zwischenkondensationsstrecke wird wieder mit Trockeneis gekühlt. An die Kondensationsstrecke ist ein Minisplitter angebaut, der während des Überführungsvorgangs geöffnet ist, um die Hauptmenge des Trägergases aus dem System zu entfernen. Ist die Überführung beendet und die Substanz auf der Zwischenkondensationsstrecke, wird der Splitter geschlossen und der Hilfsgasstrom von 20 ml/min entfernt. Nun wird die Zwischenkondensationsstrecke mit einer Glühwendel schlagartig aufgeheizt und die Substanz auf die Kapillarkolonne gespült und dort gaschromatographiert.

### Retention des Adsorptionsmittels

Ich möchte nun näher darauf eingehen, nach welchen Gesichtspunkten das Adsorptionsmaterial ausgesucht und welche Menge an Adsorptionsmaterial eingesetzt werden muss. Dazu sei der Weg der Substanz auf dem Adsorptionsmaterial verfolgt. Das Adsorptionsröhrchen verhält sich wie eine gaschromatographische Kolonne. Teilt man die kontinuierliche Probenahme in eine sehr dichte Folge von Gaspulsen auf, so verlässt die Substanz des ersten Gaspulses nach Ablauf des Retentionsvolumens zu 50% das Röhrchen. Unter Retentionsvolumen verstehen wir das Produkt aus Retentionszeit  $\times$  Gasmenge/Zeiteinheit.

Die Substanz der nachfolgenden Gaspulse wird in zunehmendem Masse auf dem Adsorptionsmaterial verbleiben. Wie gross der Verlust ist, hängt ausser vom Retentionsvolumen von der theoretischen Bodenzahl des Adsorptionsröhrchens ab. Bei grösseren Bodenzahlen sind die Pulse steiler und der Verlust ist kleiner. Die mathematische Behandlung dieser Verhältnisse nach Cropper und Kaminsky [3] ergab, dass das Probenvolumen etwa 0,8mal kleiner als das Retentionsvolumen sein muss, wenn der Verlust nicht mehr als 1% betragen soll.

Damit die zu bestimmende Substanz quantitativ vom Adsorptionsmaterial festgehalten wird, muss also das Retentionsvolumen der Substanz des gewählten Adsorbens bei Raumtemperatur bekannt sein.

Die Absorbensmenge hängt dann davon ab, wie gross die Probegasmenge und damit die Nachweisempfindlichkeit sein soll.

Vermieden werden muss eine Überdimensionierung der Röhren, da sonst zu lange Desorptionszeiten oder zu hohe Desorptionstemperaturen nötig sind.

Leider ist die Bestimmung des Retentionsvolumens nicht ganz einfach. Es ist klar, dass, da grosse Retentionsvolumen für die Probenahme gefordert werden, nur die Retentionsvolumen bei höherer Temperatur bestimmt werden können und das Volumen bei Raumtemperatur extrapoliert werden muss. Die Bestimmung sollte auf einer möglichst kurzen Kolonne vorgenommen werden.

Nach Selucky [4] ergibt die Beziehung

$$\log V_{R(T)} = \frac{A}{T} + B$$

eine annähernd lineare Funktion.

$T$  = Temperatur [K]

$A, B$  = Konstanten

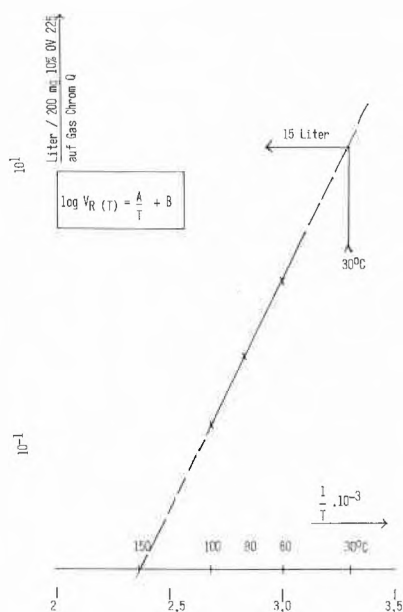


Abb. 4: Bestimmung des Retentionsvolumens für Aminochlortoluol bei Raumtemperatur auf Tenax.

Auf dem Diagramm Abb. 4 ist die Bestimmung des Retentionsvolumens von Aminochlortoluol auf 200 mg 10% OV 225 auf Gas Chrom Q 80–100 mesh aufgeführt. Trägergas ist  $N_2$  15 ml/min. Die Retentionsvolumen betragen bei 60°C 1,7, bei 80°C 0,49 und bei 100°C 0,16 Liter. Das extrapolierte Retentionsvolumen bei 30°C beträgt 15 Liter.  $15 \times 0,8$  ergibt 12 Liter. Es können demnach 12 Liter Probegas über 200 mg OV-Phase gezogen werden, ohne dass Verluste auftreten. Das zeigt, welche Nachweisempfindlichkeiten mit dieser Anreicherungsart erreicht werden können. Der gleichen Kurve ist auch die Desorptionstemperatur

zu entnehmen. Soll die Desorption nach 1 Minute abgeschlossen sein, so muss eine Klappofentemperatur von 150°C gewählt werden.

Allerdings nimmt das Adsorptionsröhrchen die eingestellte Desorptionstemperatur nicht sofort an, so dass die Zeit erhöht werden muss. Wir verdreifachen die Zeit.

In der folgenden Tabelle sind Retentionsvolumen bei Raumtemperatur (30°C) einiger Verbindungen auf Tenax als Adsorptionsmaterial notiert:

Tabelle 1:

	Retentionsvolumen [l/g]
Dimethylsulfid	3
2-Chloräthanol	39
Bischlormethyläther	87
Epichlorhydrin	101
Dimethylsulfat	2500

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass für hochsiedende Verbindungen die Adsorptionskapazität gross ist. So kann 1 mg Tenax das Dimethylsulfat noch aus 2,5 Liter Probegas anreichern. Diese Erkenntnis hat dazu geführt, dass wir für Verbindungen mit sehr hohen Retentionsvolumen eine sogenannte Nadelmethode ausgearbeitet haben.

#### Nadelmethode

Aus 60–80 mesh Tenax wird die grösste Kornfraktion über 0,25 mm Durchmesser ausgesiebt und 1 mg dieser Fraktion in eine 94 mm lange Spritzenadel mit 1 mm Aussendurchmesser gefüllt. Die Nadel besitzt einen seitlichen Austritt, damit die dicke Nadel nicht das Septum im Verdampfer des Gaschromatographen ausstanzt. Fixiert wird der Tenax mit 2 kurzen Drähten. Wie auf der Abb. 5 dargestellt, wird die Nadel an eine 100-ml-Gasspritze angeschraubt und das Probegas über die Nadel gesaugt.

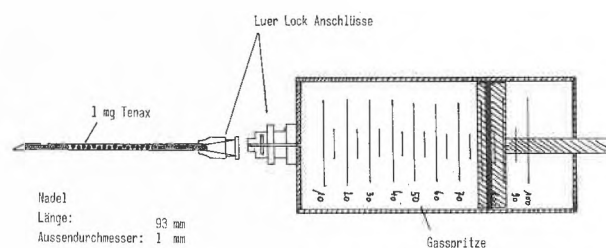


Abb. 5: Injektionsnadel als Adsorptionsröhrchen.

Im Labor wird die Nadel über den Luer-Lock-Anschluss mit einem Hilfsträgergas verbunden und über das Septum in den Gaschromatographen eingeschoben. Abb. 6 zeigt den Aufbau der Apparatur. Der heisse Verdampfer entfernt die gesammelte Substanz schlagartig und die Gaschromatographie kann sofort beginnen. Ein nochmaliges Kondensieren wie bei der

Röhrchentechnik ist nicht mehr notwendig. Dies verkürzt die Analyszeit um 15 Minuten.

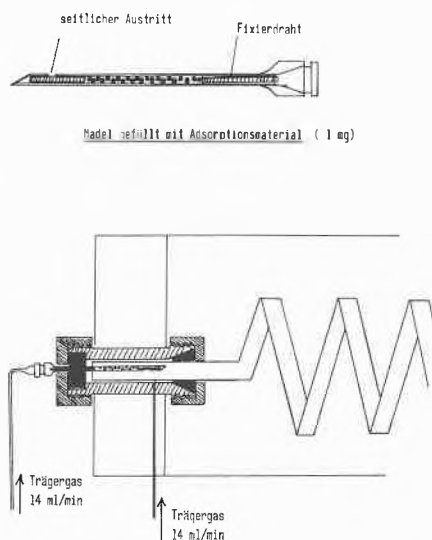


Abb. 6: Nadel eingestossen in den Verdampfer des Gaschromatographen.

Da der Druckverlust über eine gefüllte Nadel bei 20 ml Durchfluss 0,7 bar beträgt, kann hier sogar eine bekannte Samplerpumpe, z. B. von Du Pont, eingesetzt werden.

Die Nadelmethode haben wir bisher erfolgreich bei der Bestimmung von Tetrachlordibenzodioxin in Kaminabgasen sowie von Lindan, Chlormethylnaphthalin und Dimethyldichlorvinylphosphat in Umgebungsluft eingesetzt.

Überprüfen kann man die Methode dadurch, dass man zwei Nadeln hintereinanderschaltet und ein Eichgas bekannter Zusammensetzung über die Nadeln saugt. Überschreitet man das Retentionsvolumen nicht, so darf auf der 2. Nadel keine Substanz vorhanden sein.

#### Die Eichung beruhend auf dem Permeationsprinzip

Die Eichung und Überprüfung der Anreicherungs-methode erfolgte zu Beginn mit Eichgasen, die nach *O'Keeffe* und *Ortman* [5] nach dem Permeationsprinzip hergestellt wurden.

*O'Keeffe* und *Ortman* hatten dazu die zu verdünnende Substanz in bis zu 13 cm lange Teflonschläuche eingefüllt und diese dicht verschlossen. Siehe dazu Abb. 7. Die Substanz diffundiert durch das Schlauchmaterial in einer bestimmten Rate und wird aussen von einem Gasstrom mitgenommen. Da die Diffusionsrate temperaturabhängig ist, muss der Probengeber thermostatisiert sein. Es zeigte sich, dass wir Schwierigkeiten mit dem Abdichten der Teflonpatrone hatten. Mein Mitarbeiter, Herr *G. Grass*, hat daher die vorgeschlagene Permeationsquelle umkonstruiert. Das mit Substanz zu versehende Eichgas wird durch das Teflonrohr geführt. Die Eichsubstanz befindet sich aussen um das

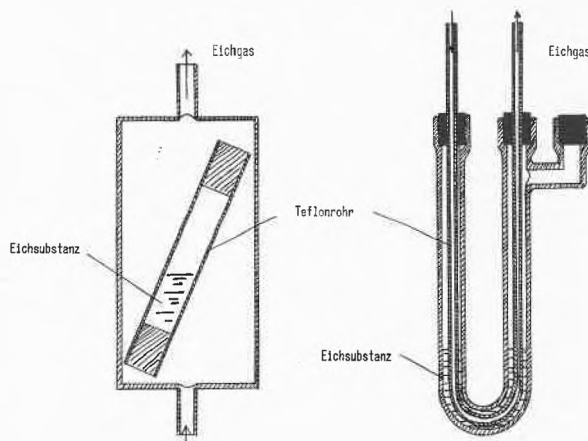


Abb. 7: Permeationsquelle nach *O'Keeffe* und *Ortman* (links) und nach *G. Grass* (rechts).

Teflonrohr in einem Stahl- oder Glasrohr. Diffundiert die Substanz durch die Dichtungsteile, gelangt sie in die Umgebung, aber nicht mehr in das Eichgas.

Im Laufe unserer Arbeiten konnten wir feststellen, dass zur Ausarbeitung der Methode auch mit Eichlösungen gearbeitet werden kann.

Das vereinfacht die Arbeiten sehr.

Um zu prüfen, ob bei der Probenahme und der Bestimmung Fehler auftreten, werden bei jeder Versuchsserie sogenannte Doppelproben mitanalysiert. Diese Doppelproben enthalten eine bekannte Menge der zu analysierenden Substanz. Sie werden im Betrieb simultan mit einem Proberohr gezogen. Im Labor muss dann die Menge Eichsubstanz und die Menge Substanz der Probe wiedergefunden werden.

Auf diese Art können Fehler aufgedeckt werden. Wir können immer wieder feststellen, dass auch recht reaktionsfähige Verbindungen, wie Dimethylsulfat, Bischlormethyläther auf dem Adsorptionsmaterial bis zu 2 Monaten aufbewahrt werden können. Proben sind also nicht unbedingt direkt vor der Analyse zu ziehen.

#### Besondere Effekte

Bei der Wahl des Adsorptionsmaterials spielt nicht nur das Retentionsvolumen eine Rolle, sondern auch die Art der Begleitstoffe. So ist bekannt, dass Bischlormethyläther oder Epichlorhydrin in der Wärme sehr schnell in Gegenwart von Wasser hydrolysiert. Bekanntlich besitzen die Styrolpolymeren Porapak Q oder Tenax ein sehr geringes Retentionsvolumen für Wasser, z. B. 200 ml/g Porapak Q bei Raumtemperatur. Die genannten Adsorbentien sind daher ausgezeichnet für die Entfernung von Wasser geeignet. Das Wasser passiert das Röhrchen, die gesuchten Verbindungen bleiben zurück.

Auch ein anderer Fall ist denkbar. Epichlorhydrin reagiert mit Alkoholen. Spurenbestimmungen beider Substanzen nebeneinander gelingen daher nicht. Durch Hintereinanderschalten zweier Adsorptionsröhrchen, wie Porapak Q und Carbowax 20 M, lassen sich die

Tabelle 2:

	Adsorptionsmittel	Detektor	Nachweisgrenze	Probemenge
Dimethylsulfat	Tenax 70 mg	FPD	$2 \cdot 10^{-7}$ Vol. %	1 Liter
Bischlormethyläther	Porapak Q 170 mg	ECD oder FPD	$2 \cdot 10^{-8}$ Vol. %	1 Liter
Dimethyldisulfid	Tenax 70 mg	FPD	$1 \cdot 10^{-7}$ Vol. %	1 Liter
Amino-chlortoluol	10% OV 225 200 mg	PND	$1 \cdot 10^{-8}$ Vol. %	1 Liter
Chlormethylnaphthalin	3% OV 101 200 mg	MS	$5 \cdot 10^{-8}$ Vol. %	1 Liter
Chloräthanol	Porapak Q 170 mg	ECD oder FPD	$1 \cdot 10^{-7}$ Vol. %	1 Liter
Epichlorhydrin	Porapak Q 170 mg	ECD oder FPD	$1 \cdot 10^{-8}$ Vol. %	1 Liter

FPD: Flammenphotometrischer Detektor der Firma Tracor, für Chlor Eigenbau

PND: Phosphor-Stickstoff-Detektor der Firma Perkin Elmer

ECD: Electroncapture der Firma Carlo Erba

MS: Massenspektrometer der Firma Finnigan, Multiple Ion Detection

niedrigsiedenden Alkohole und das Epichlorhydrin voneinander trennen und getrennt bestimmen. Wird das Porapak Q in das erste Röhrchen gefüllt und das Gemisch Epichlorhydrin Alkohole angesaugt, bleibt das Epichlorhydrin auf dem Porapak Q, während die Alkohole das Porapak Q passieren und vom Carbowax 20 m zurückgehalten werden.

### Detektion

Um die Methode optimal auszunützen, verwenden wir, je nach Heteroatom in der zu bestimmenden Verbindung verschiedene spezifische Detektoren. Man reichert nicht nur die zu messende Substanz, sondern auch Begleitsubstanzen mit ähnlichem Verhalten wie die zu bestimmende Substanz an. In der Tabelle 2 sind nochmals einige Verbindungen aufgeführt und Detektor wie Nachweisempfindlichkeit angegeben. Man kann grob sagen, wird 1 Liter Probegas gezogen, so liegt die Nachweisempfindlichkeit im Bereich von 1 ppb. Der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass Styrolpolymere besonders zur Anreicherung von Spurenverbindungen aus der Luft geeignet sind. Für Porapak Q könnte auch Tenax stehen. Tenax ist sogar vorzuziehen, da es eine bessere Temperaturstabilität besitzt. (Porapak Q um 250°C, Tenax um 350°C).

Auf eine Arbeit, die sich eingehend mit dem Einsatz von Styrolpolymer zur Anreicherung von organischen Halogenverbindungen befasst, sei noch hingewiesen [6]. Die Methode kann mit jedem Gaschromatographen durchgeführt werden. Eingebaut werden muss ein Dreiwegmagnetventil, das ca. 40 Franken kostet.

Leider ist die Methode, abgesehen von der Nadelmethode, sehr personalaufwendig. Desorption, nochmalige Kondensation und anschliessende Gaschromatographie mit einem GC-Ofen, der sich zu Beginn der Analyse auf Raumtemperatur befindet, beanspruchen viel Zeit. Wir rechnen für eine Analyse etwa eine halbe

Stunde. Die Nadelmethode ist ein Weg zur Vereinfachung.

Vielleicht wird jemand unter Ihnen, meine sehr geehrten Damen und Herren, angesprochen, nach einem Weg zu suchen, der die Technik vereinfacht.

Das Man-Monitoring und die Zahl der Kurzzeitanalyse werden in Zukunft noch sprunghaft steigen.

### Zusammenfassung

Es wird eine Anreicherungsmethode zur Bestimmung von Verunreinigungen in Luft beschrieben. Die Spurenverbindungen werden auf mit einem gaschromatographischen Phasenmaterial gefüllten Adsorptionsröhrchen adsorbiert, alsdann im Labor durch Ausheizen desorbiert und gaschromatographisch vermessen.

Auf die Desorptionstechnik unter Verwendung gepackter Kolonnen, Glaskapillaren sowie auf eine Mikrotechnik, bei der mit Phasenmaterial gefüllte Spitzennadeln benutzt werden, wird eingegangen.

### Summary

This report describes a sampling and detection method for trace compounds in air. The ambient air is pumped through an adsorption tube filled with an appropriate gaschromatographic packing, where the trace compounds are retained. They are desorbed by heating and the compounds are analysed by gaschromatographic methods.

A desorption technique using packed columns, capillary columns and a micro technique with filled cannula of a syringe needle is discussed.

### Literatur

- 1 J. Janák: Perkin Elmer Bodenseewerke Überlingen, März (1967), Aus der Praxis, Tips.
- 2 L. Collier: Environ. Sci. Technol. 6 (1972) 930.
- 3 F. R. Cropper und S. Kaminsky: Anal. Chem. 35 (1963) 235.
- 4 M. Selucky, J. Nowak und J. Janák: J. of Chromatogr. 28 (1967) 285.
- 5 A. E. O'Keeffe und A. C. Ortman: Anal. Chem. 38 (1966) 760.
- 6 C. Vidal-Madjer, M. Goennord, F. Benchah und G. Guiochon: J. of Chromatogr. 16 (1978) 190.

## Bestimmung von Adsorptions- und Desorptionsverhalten aktiver Trägermaterialien zur Erfassung von Schadstoffkonzentrationen in der Umgebungsatmosphäre



Z. S. Jardas\*,  
Ciba-Geigy AG

### Einleitung

Im Rahmen der Lufthygiene hat man schon lange die Umgebungsluft auf ihre Qualität untersucht. Erst in den letzten Jahren, durch die Entwicklung von tragbaren personellen Monitoren, ist es gelungen, die Umgebungsatmosphäre eines Mitarbeiters während seiner ganzen Arbeitszeit zu bemustern, um dadurch die durchschnittliche Schadstoffexposition des Mitarbeiters zu ermitteln. Gleichzeitig sind zahlreiche Methoden entwickelt worden, die die Erfassung von mehreren Einzelkomponenten einer komplexen Mischung im ppm- oder ppb-Bereich erlauben.

In diesem Bericht wird der Schwerpunkt nur auf die Sammlung von organischen Verbindungen aus der Luft mittels festen Sorbentien gelegt, um einen kleinen Überblick in das Labor-«Back-up» bei der Entwicklung einer solchen Methode zu verschaffen.

### Prinzip der Messung

Eine der Aktivitäten des Man Monitoring ist die Erfassung von Schadstoffkonzentrationen in der Umgebungsatmosphäre am Arbeitsplatz. Dabei wird in den meisten Fällen eine bekannte Menge kontaminierter Luft (Abb. 1) mit einer batteriebetriebenen Pumpe

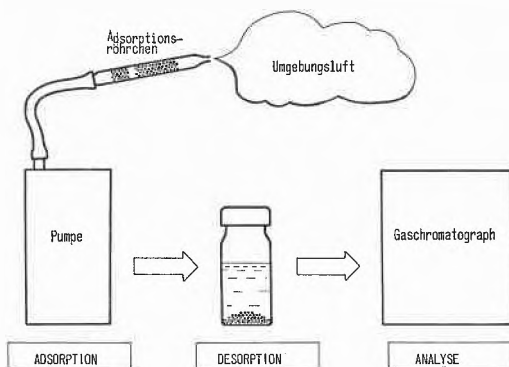


Abb. 1: Prinzip der Schadstoffmessung in der Umgebungsatmosphäre.

\* Z. S. Jardas, Ciba-Geigy AG, CH-4336 Kaisten

unter konstantem Durchfluss durch ein Adsorptionsröhrchen gesaugt. Die in der Luft vorhandenen organischen Dämpfe werden an hochaktiven Sorbens (wie z. B. Aktivkohle oder Silikagel) adsorbiert. Die Proben werden im analytischen Labor in eine kleine Flasche überführt und mit einem geeigneten Lösungsmittel desorbiert. Die Analyse der Desorptionslösung erfolgt meistens gaschromatographisch.

Die Bemusterungsprobleme sind in der Praxis so unterschiedlich, dass die Fehleruntersuchung auf die einzelnen Phasen der Bemusterung konzentriert werden muss. Die drei wichtigsten Phasen wurden schon erwähnt. Das sind die *Adsorption*, *Desorption* und *Analytik*. Dazu gehören noch die Pumpenschwankungen bei der Bemusterung und die Musterstabilität während der Probenahme, Lagerung und Transport.

Jede von diesen Phasen kann unabhängig für sich untersucht werden, solange man die wechselwirkenden Parameter beachtet. Es muss aber eine geeignete Analytik zur Verfügung stehen, bevor die Adsorptions- und Desorptionsdaten erhalten werden können.

### Sorption

Ohne zu tief in die Adsorptionstheorie einzugehen, können wir betrachten was geschieht, wenn Luft, die eine organische Verbindung enthält, durch ein Adsorptionsröhrchen geleitet wird (Abb. 2).

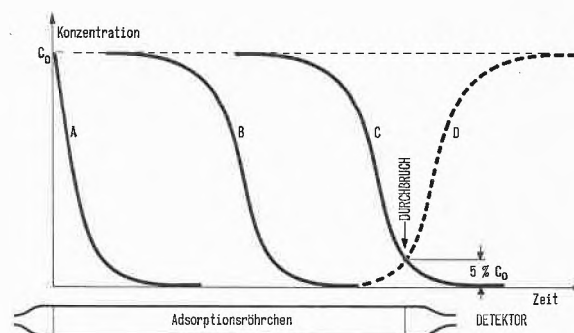


Abb. 2: Konzentrationsverlauf in einem Adsorptionsröhrchen.

Am Anfang der Bemusterung verläuft im Röhrchen ein frontalchromatographischer Prozess. Die adsorbierte Substanz verteilt sich durch den Querschnitt des Röhrchens, wie die Kurve A zeigt. Durch fortgesetztes Leiten der Luft wird das Adsorptionsmaterial gesättigt, d. h. ein Gleichgewicht zwischen der Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit stellt sich ein (Kurve B). Die Gleichgewichtsfront bewegt sich langsam vorwärts, erreicht das Ende der Adsorptionsschicht, und die Verbindung beginnt das Sammelröhrchen zu durchbrechen (Kurve C). Die aus dem Röhrchen ausgetretene Substanzkonzentration kann mit einem geeigneten Detektor registriert werden, und wenn das Sorbens voll ge-

sättigt ist, nähert sich die Ausgangskonzentration der Anfangskonzentration (Kurve D). Der Durchbruch ist praktisch festgelegt als Nachweis von 5% der Anfangskonzentration in austretender Luft.

Das Durchbruchvolumen ist das Produkt aus Probenahmegeschwindigkeit und Probenahmezeit und ist ein wichtiges Mass für die Adsorptionsfähigkeit eines Sorbens für eine bestimmte Substanz.

Als feste Sorbens eignen sich am besten Aktivkohle und Silikagel. Die mit porösen Polymeren (Tenax GC, Porapak Q, Chromosorb) gefüllten Röhrchen haben einen grossen Druckabfall und können nur in Verbindung mit speziellen Saugeinrichtungen eingesetzt werden.

*Aktivkohle* ist ein ausgezeichnetes Adsorptionsmittel für eine grosse Anzahl Substanzen mit unpolarem bis mittelpolarem Charakter. Die Durchbruchzeiten bei der Aktivkohle sind zweimal grösser als bei Alox und einige Male grösser als bei Silikagel.

Die durch NIOSH vorgeschriebenen Aktivkohle-Adsorptionsröhrchen [1] sind 7 cm lange Glasröhrchen mit 4 mm Innendurchmesser. Sie sind an beiden Seiten geschmolzen. Gefüllt sind sie mit 100 mg Aktivkohle in der Frontsektion und mit 50 mg in der «Back-up»-Sektion. Die beiden Sektionen sind durch 2 mm dicken Polyurethanschäum getrennt. Ein solches Röhrchen hat eine Adsorptionseffizienz für z. B. Alyphate, Aromate, Ester, chlorierte Kohlenwasserstoffe von über 95% [3]. Als Desorptionsmittel verwendet man meistens Schwefelkohlenstoff, der auch als geeignetes Lösungsmittel für die Gaschromatographie gilt.

Für die polaren Substanzen wie Alkohole, Amine, Aldehyde, Ketone und Nitroverbindungen ist *Silikagel* das bessere Adsorptionsmittel. Sein Nachteil gegenüber Aktivkohle ist die kleinere aktive Oberfläche und starke Aktivität zu Wasser. Wasser, als extrem polarer Stoff, wird streng an Silikagel adsorbiert, und die anderen, schon adsorbierten organischen Dämpfe, können durch die Wassermoleküle ausgetauscht werden. Demzufolge muss man das Bemusterungsvolumen der Silikagel-adsorption bei hoher Luftfeuchtigkeit verkleinern.

Die Adsorptionsröhrchen werden in verschiedenen Grössen hergestellt und beinhalten Sektionen von 150 mg bis einige Gramm Silikagel.

Als Desorptionsmittel für die anschliessende Gaschromatographie werden polare Lösungsmittel wie z. B. Methanol oder Wasser verwendet.

### *Desorption*

Eine Reihe von Faktoren beeinflusst die Rückgewinnung der gesammelten Verbindung aus den festen Sorbentien.

*Der Desorptionswirkungsgrad* ist der signifikanteste aller Faktoren, die ein Adsorptions-Desorptions-System definieren. Obwohl der Desorptionswirkungsgrad nicht immer isoliert betrachtet werden kann, kann er experimentell bestimmt werden und ist eines der ersten

Anzeichen für die Leistungsfähigkeit einer vorgeschlagenen Methode.

Die theoretischen Untersuchungen der Desorption aus der Aktivkohle haben gezeigt, dass das System als Phasengleichgewicht behandelt werden kann [4] und damit in bestimmtem Konzentrationsbereich der Freundlichschen Adsorptionsisothermengleichung unterliegt [6].

Die gleiche Behandlung kann auch auf Silikagel und poröse Polymere angewendet werden [5].

*Die Temperatur* hat einen grossen Einfluss auf die Desorption. Neben der Beeinflussung des Desorptionswirkungsgrads kann die erhöhte Temperatur während der Probenahme, Lagerung und Transport ungewünschte Reaktionen an der aktiven Oberfläche des Sorbens auslösen. Auch chemische Reaktionen zwischen der adsorbierten Substanz und dem Desorptionslösungsmittel sind bei höheren Temperaturen nicht auszuschliessen.

Hohe *Luftfeuchtigkeit* während der Probenahme kann die nachfolgende Desorption verfälschen, besonders wenn die adsorbierten Substanzen leicht hydrolyisieren. Ausserdem verhindert das kondensierte Wasser einen guten Kontakt mit unpolaren Desorptionslösungsmitteln.

Schliesslich ist noch die *Desorptionszeit* zu optimieren.  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde unter Rühren ist normalerweise eine genügend lange Zeit, um das Desorptionsgleichgewicht zu erreichen.

### **Experimentelles Vorgehen**

#### *Desorptionswirkungsgrad*

Experimentell wird der Desorptionswirkungsgrad folgendermassen bestimmt:

Das Adsorptionsröhrchen wird mit einer Feile abgebrochen und die hintere Adsorptionsschicht entleert. Eine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz wird mit einer Mikroliterspritze direkt an die Frontsektion des Sorbens aufgetragen, und dann wird das Röhrchen verschlossen. Die aufgetragene Menge der Substanz ist an die Raumluftkonzentration und an das Bemusterungsvolumen angepasst. Je 5 Röhrchen pro Konzentration zwischen 5% und 250% des MAK-Wertes werden in diesem Sinne vorbereitet und über Nacht stehengelassen, um die vollständige Adsorption zu erreichen.

Das Sorbens wird danach in eine kleine Probenflasche überführt, und die Substanz mit 1 ml Lösungsmittel desorbiert.

Periodische Analysen dieser Lösung über einen längeren Zeitraum können dazu dienen, die Desorptionszeit zu optimieren und die Lösungsstabilität zu untersuchen. Gaschromatographie ist für diese Zwecke wegen ihrer Selektivität und Empfindlichkeit die am meisten verwendete Analysetechnik. Die Chromatogramme werden im allgemeinen nach der Externen-Standard-Me-

thode ausgewertet und der Desorptionswirkungsgrad wird für jede untersuchte Konzentration berechnet. Wenn der Logarithmus der desorbierten Substanzmenge gegen den Logarithmus der belegten Menge aufgetragen wird, resultiert eine lineare Funktion der Form  $y = a + bx$ , wobei  $a$  und  $b$  systemspezifische Konstanten sind und nur für den untersuchten Konzentrationsbereich bei gegebener Temperatur gelten. Die Variationskoeffizienten der Messungen bei einzelnen Konzentrationen erlauben, unter Prüfung ihrer Gleichheit, eine vollständige Regressionsanalyse des Desorptionssystems.

Die beschriebene Methode ist nicht die einzige Möglichkeit, den Desorptionswirkungsgrad zu bestimmen. Ähnliche Resultate bekommt man, wenn z. B. das feste Sorbens in eine gekühlte Lösung der zu untersuchenden Verbindung zugegeben wird [4]. Die Lösungen werden periodisch analysiert.

#### *Bemusterungseffizienz*

In den letzten Jahren hat eine echte technische Explosion auf dem Gebiet der Entwicklung von verschiedenen Apparaten für die Luftüberwachung stattgefunden. Alle die Geräte, inklusive der Adsorptionsröhrchen, sind aber sekundäre Messinstrumente und müssen periodisch geeicht werden. Für die Eichung solcher Instrumente eignen sich am besten die Eichgase mit bekannter Schadstoffkonzentration. Da die Genauigkeit der Messinstrumente neben anderem von deren Eichung abhängt, muss der Herstellung der Eichgase die grösste Sorgfalt gewidmet werden.

Wenn man ein Adsorptionsröhrchen auch als ein Bemusterungsinstrument bezeichnet, so ist seine Adsorptionsfähigkeit von etlichen Faktoren abhängig. Einige davon sind Polarität und Flüchtigkeit des untersuchten Schadstoffes, Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit, Bemusterungszeit und Durchflussrate.

Mit synthetisch hergestellten Schadstoffkonzentrationen in der Luft bei bekannter Luftfeuchtigkeit und Temperatur ist es möglich, alle die Einflüsse auf die Bemusterungseffizienz zu untersuchen.

Grundsätzlich unterscheidet man 2 Arten der Herstellung von bekannten Schadstoffkonzentrationen in der Luft:

- Statische Systeme
- dynamische Systeme

#### *Statische Systeme*

Von der Vielfalt der Möglichkeiten, statisch Eichgase herzustellen [2], möchte ich nur zwei Beispiele erwähnen.

*Verdünnungsflasche.* In einen mit Septum versehenen Doppelmantelzylinder wird eine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz eingespritzt. Der Zylinder wird danach über ein Adsorptionsröhrchen an eine Pumpe angeschlossen und die Umgebungsluft durch den Zylinder strömen gelassen, bis angenommen wer-

den kann, dass die ganze Substanz aus dem Zylinder am Adsorptionsröhrchen zurückgehalten ist. Es ist einleuchtend, dass die ständig abfallende Schadstoffkonzentration im Zylinder ein Nachteil dieser Methode ist. Im Falle einer idealen Durchmischung bekommt man eine Einrichtung, die unter dem Namen «Exponential Dilution Flask» [7] bekannt ist. Die exponentielle Abnahme der Konzentration ermöglicht dann eine Eichung von Instrumenten im Konzentrationsbereich von einigen Dekaden.

*Gasbeutel.* Die andere Möglichkeit besteht darin, die Substanz in einen Kunststoffsack einzuspritzen, diesen etwas zu kneten und die so hergestellte Eichmischung durch ein Adsorptionsröhrchen zu saugen. Die Methode ist sehr einfach, jedoch nur für Verbindungen mit tiefem Siedepunkt geeignet. Mit den Effekten der Wandadsorption und Permeation durch die Wände muss gerechnet werden. Die Feuchtigkeitsstudien kann man ausserdem auf diese Art nur begrenzt durchführen.

#### *Dynamische Systeme*

Im Unterschied zu statischen Systemen arbeiten die dynamischen Systeme für die Herstellung von bekannten Schadstoffkonzentrationen in der Luft kontinuierlich, und damit können praktisch unbegrenzte Mengen an Eichgasmischungen hergestellt werden. Die dynamischen Systeme sind aber mit einem viel grösseren apparativen Aufwand verbunden, sie verlangen eine genaue Temperatur- und Druckmessung und die präzise Bilanz der dosierten Substanz- bzw. Luftmenge.

*Diffusion:* Eine der Möglichkeiten, die organische Substanz in ein dynamisches System zu dosieren, bietet die Diffusion [8]. Die erforderliche organische Substanz wird in ein Gefäss vorgegeben, an dem eine Kapillare angebracht ist. Das Gefäss ist in ein thermostatisiertes Bad eingetaucht. Im Gefäss wird oberhalb der Substanz ein Dampfdruck gebildet, der eine langsame, aber konstante Strömung der Dämpfe durch die Kapillare erzeugt. Die ausströmende Dampfmenge ist vom Dampfdruck und von der Kapillargeometrie abhängig und kann in der Verdünnungskammer in beliebigem Verhältnis mit der zudosierten Luft verdünnt werden.

*Dampfsättigung:* Auch eine Gaswaschflasche kann als Dampfgenerator eingesetzt werden [9]. Ein inertes Gas, meistens Stickstoff, lässt man durch die Flüssigkeit bei konstanter Temperatur strömen. Theoretisch sollte daraus eine dampfgesättigte Gasmischung resultieren, deren Konzentration primär von der Temperatur abhängt. In der Praxis wird mit gewöhnlichen Gaswaschflaschen eine Dampfsättigung von nur 50–90% erreicht. Um die vollständige Dampfsättigung zu erreichen, werden zwei oder mehrere Waschflaschen in Serie verbunden und bei Raumtemperatur betrieben. Die Gasmischung wird dann durch eine auf eine tiefere Temperatur thermostatisierte Gaswaschflasche geleitet. Die bei der tieferen Temperatur überschüssigen Dämpfe kondensieren und die so hergestellte Gasmischung sollte annähernd die theoretische Dampfkonzentration

bei gegebener Temperatur haben. Die primär hergestellte Dampfkonzentration kann wiederum beliebig verdünnt werden.

Wie genau die Gasmischung hergestellt wird, hängt natürlich von der Gasdosiergenauigkeit und Temperaturüberwachung ab.

**Motorbürette:** Eine andere Möglichkeit, die organische Substanz in das System zu dosieren, bietet eine motorbetriebene Bürette. Sie bringt als Vorteil eine sehr präzise Dosiergeschwindigkeit während längerer Zeit. Ausserdem können mit einer Motorbürette die Mischungen verschiedener Zusammensetzung in das System eingespeist werden. Ein installierter GC-Injection-Port kann dazu dienen, die dosierte Substanz zu verdampfen, eine bessere Durchmischung mit dem Trägergas zu erreichen und die unerwünschte Kondensation und Wandadsorption zu vermeiden.

**Permeation:** Permeationsrohre sind sehr oft benützte Quellen für die Eichgasherstellung [10]. Das sind semi-permeable Teflonrohre, in denen eine organische Substanz unter Druck bis zu 10 bar verschlossen ist. Die Substanz permeiert durch die Rohrwände mit einer konstanten Geschwindigkeit von einigen Milligramm pro Tag während einer Periode bis zu mehreren Jahren. Dabei ist die abgegebene Stoffmenge stark von der Temperatur des Füllmaterials abhängig. Ausserdem spielt natürlich die zur Verfügung stehende Oberfläche des Füllmaterials in einem Permeationsrohr eine Rolle. Eine Modifikation des Permeationsgenerators besteht darin [11], dass das Trägergas durch ein Teflonrohr geleitet wird und die organische Flüssigkeit von aussen in das Rohrrinnere permeiert. Ein U-Rohr kann man für diese Zwecke mit einem Teflonschlauch ausrüsten und mit der erforderlichen Flüssigkeit füllen. Da die Permeationsrate stark von der Temperatur abhängt (eine Temperaturerhöhung von 10°C erzeugt rund die doppelte Permeationsgeschwindigkeit), muss die Permeationsquelle in ein Thermostat-Bad eingetaucht werden. Zur Erreichung der gewünschten genauen Eichgasmessungen ist es erforderlich, eine genügend lange Zeit (ein bis zwei Tage) für das Einstellen des Gleichgewichtszustandes und der Stabilisation eines Permeationssystems einzukalkulieren.

Die primär hergestellte Dampfkonzentration kann wiederum auf die gewünschte Konzentration verdünnt und weiter für die Adsorptionseffizienzbestimmung der Prüfröhrchen verwendet werden. Den Feuchtigkeitseinfluss auf die Adsorption kann man einfach untersuchen, indem man die Verdünnungsluft über eine Gaswaschflasche mit verschiedenen gesättigten wässrigen Salzlösungen sprudeln lässt. Diese Studien sind von grosser Wichtigkeit, wenn es sich um polare Substanzen handelt, die an Silikagel adsorbiert werden sollten.

#### Bemusterungswirkungsgrad (Recovery)

**Prinzip.** Die in einem Generator kontinuierlich erzeugte Dampfmenge wird mit der Luft bekannter Feuchtigkeit

verdünnt und durch ein Verteilungsgefäss geleitet (Abb. 3). An den Verteiler sind die Adsorptionsröhrchen angeschlossen. Die Gasmischung wird eine bestimmte Zeit durch die Röhrchen mit Hilfe von Monitoringpumpen gesaugt, um die zu untersuchende Substanz zu adsorbieren. Die Analyse von so preparierten Proberöhrchen soll annähernd gleiche Resultate wie die Analyse von direkt belegten Proberöhrchen liefern. Wenn das nicht der Fall ist, liegt ein systematischer Fehler der Methode vor, oder es hat eine chemische Reaktion wie Oxydation oder Hydrolyse stattgefunden. Die Konzentrationsschwankungen in dem System können im Laufe des Versuches mit einem Flammenionisationsdetektor verfolgt werden.

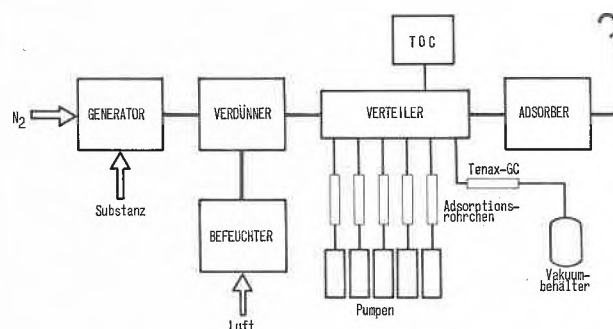


Abb. 3: Schema einer Apparaturenordnung für die Bestimmung der Bemusterungseffizienz aktiver Trägermaterialien.

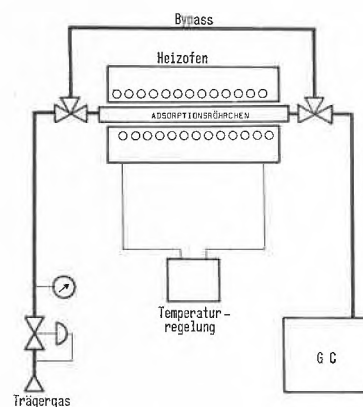


Abb. 4: Thermische Desorption der organischen Substanzen aus porösen Polymeren.

**Thermodesorption.** Die effektive Konzentration der Substanz in dem Eichgas soll von Zeit zu Zeit kontrolliert werden. Zu diesem Zweck wird ein bekanntes Volumen der Gasmischung durch ein mit porösen Polymeren gefülltes Rohr gesaugt. Das Rohr wird an den By-Pass der Trägergasleitung eines Gaschromatographen angeschlossen (Abb. 4) und in einen Ofen eingesteckt [14]. Die Hähne werden umgeschaltet, damit das Trägergas die durch Hitze desorbierte Substanz in die Trennsäule des Gaschromatographen spülen kann. Die Peakfläche der desorbierten Substanz wird mit der Peakfläche eines eingespritzten Extern-Standard verglichen.

**Durchbruchvolumen.** Das Durchbruchvolumen kann mit der gleichen Apparatur bestimmt werden. Eine kleine Modifikation besteht in der periodischen Überwachung der Eichgaskonzentration vor und nach dem Adsorptionsvorgang.

### Systematische Untersuchung der Methode

Noch einige Worte zur Systematik der Untersuchung einer Methode für die Schadstoffmessungen in der Umgebungsatmosphäre.

Nachdem die theoretischen und experimentellen Vorarbeiten bezüglich Adsorptions- und Desorptionsverhalten aktiver Trägermaterialien geleistet sind [12], werden die systematischen Untersuchungen der vorgeschlagenen Methode vorgenommen.

Diese beinhalten:

1. Bestimmung von Durchbruchvolumen bei Konzentration auf dem zweifachen MAK-Niveau und relativer Feuchtigkeit von 80% oder höher.
2. Bestimmung der Adsorptionseffizienz für 5 generierte Konzentrationen durch Belegung von je 5 Proberöhrchen pro Konzentration.
3. Belegung von 6 Proberöhrchen auf dem MAK-Niveau und Lagerung mindestens 2 Wochen.
4. Statistische Auswertung der Daten.
5. Überprüfung der Methode in der Praxis, möglichst durch Vergleich mit einer schon bekannten Methode.
6. Gemeinsame Untersuchungen mit anderen Laboratorien, sogenannte kollaborative Studien.

Eines der Kriterien für die Beurteilung einer Methode [13] kann durch die folgende Regel formuliert werden: *Die Methode ist zu akzeptieren, wenn 95% der Mess-*

*ergebnisse mit 95% statistischer Sicherheit im Bereich von  $\pm 25%$  des wahren Mittelwerts liegen.*

### Zusammenfassung

Ein kleines Röhrchen, das ein festes Sorbens enthält, ist für das Sammeln und Konzentrieren von organischen Dämpfen aus der Umgebungsatmosphäre geeignet. Dabei müssen die einzelnen Phasen der Bemusterung wie Adsorption, Desorption und Analytik beherrscht werden. Ausserdem müssen die Einflüsse von Temperatur und Feuchtigkeit an die Musterstabilität während der Probenahme, dem Transport und der Analyse auch berücksichtigt werden. Und schliesslich bietet die sinnvolle statistische Auswertung und Interpretation der experimentell gewonnenen Daten ein gutes Kriterium für die Beurteilung einer vorgeschlagenen Methode.

### Literatur

- 1 NIOSH Contract Nr. HSM 99-72-98, HEW Publication No. (NIOSH) 75-184 (1975).
- 2 The Industrial Environment—Its Evaluation + Control. NIOSH, Government Printing, Washington, D. C. (1973).
- 3 Documentation of the NIOSH Validation Tests. DHEW (NIOSH) Publication No. 77-185 (1977).
- 4 R. A. Dommer und R. G. Melcher: Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 39 (1978) 240.
- 5 J. Janák: Perkin Elmer GC-Raport Nr. 32 (1967).
- 6 R. H. Hill et al.: Anal. Chem., 48 (1976) 1395.
- 7 J. J. Ritter und N. K. Adams: Anal. Chem., 48 (1976) 612.
- 8 J. M. Mc Kelvey und H. E. Hoelscher: Anal. Chem. 29 (1957) 123.
- 9 R. M. Ash und J. R. Lynch: Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 32 (1967) 552.
- 10 A. E. O'Keeffe und G. C. Ortman: Anal. Chem., 38 (1966) 76.
- 11 F. Raschdorf: Chimia 32 (1978) 478.
- 12 R. G. Melcher et al.: Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 39 (1978) 349.
- 13 R. B. D'Agostino und J. C. Gillespie: Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 39 (1978) 510.
- 14 D. G. Parkes et al.: Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 37 (1976) 165.

## Messung von Vinylchlorid (VCM) in der Atmosphäre mit tragbaren und stationären Systemen



M. Pochon \*,  
Lonza AG, Visp

### 1. Einleitung

Nachdem die Problematik der Spurenmessung von toxischen Gasen erläutert wurde, sollen anhand eines praktischen Beispiels, und zwar der Bestimmung des

Vinylchlorids, die Vor- und Nachteile der bestehenden Messmethoden und Geräte aufgeführt werden.

Ohne allzu weit auszuholen und auf Details einzugehen, möchte ich aber zuerst kurz an die Gründe erinnern, warum wir mit dem Problem VCM-Spuren in der Raumluft zu messen konfrontiert wurden.

Vinylchlorid, das bei Zimmertemperatur gasförmig ist, wird in grossen Mengen produziert. Es ist der Ausgangsstoff für die Herstellung des zweitwichtigsten Kunststoffes, des PVC.

VCM galt jahrzehntelang als relativ harmlos: es ist explosionsfähig, wie alle organischen Dämpfe, und

Tabelle 1: Eigenschaften von Vinylchlorid Monomer VCM

Chemische Formel	CH <sub>2</sub> =CH Cl
MG	62,50
Smp.	- 153,8°C
Sdp.	- 13,37°C
Dampfdruck 20°C	2580 mm Hg
Dampfdichte (Luft = 1)	2,16
Explosionsgrenzen in Luft	3,8-29,3 Vol. %

\* Dr. M. Pochon, dipl. Ing.-Chem. ETH, Lonza AG, Werk Visp, CH-3930 Visp

Tabelle 2: MAK-, resp. TRK-Werte für VCM

Jahr	BRD	CH	USA
1966	500 ppm		500 ppm
1971	100 ppm	100 ppm	
1974	50 ppm		50 ppm
1974			< detectable level (1 ppm)
1975	5 ppm Jahresmittel	10 ppm	< 1 ppm
	15 ppm < 1 h	15 ppm < 1 h	5 ppm < ¼ h
		25 ppm < ¼ h	
1977	2 ppm Neuanlagen		< 1 ppm
	5 ppm bestehende Anlagen		5 ppm < ¼ h

man wusste, dass es leicht augenreizend und narkotisierend wirkt (Tabelle 1). Deshalb war damals ein relativ hoher MAK-Wert von 500 ppm festgelegt worden. Im Jahre 1970 trat erstmals der Verdacht auf, VCM könnte kanzerogen sein. Die MAK-Werte wurden vorsorglich sofort gesenkt. Vier Jahre später, 1974, wurden wahrscheinlich auf VCM zurückzuführende Lebertumoren beobachtet. MAK- und TRK-Werte wurden dann auf die Grenzen der praktischen Messbarkeit herabgesetzt (Tabelle 2).

Die Tabelle 2 erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sie ist stark vereinfacht; die Werte werden in Deutschland und in den USA noch weiter aufgeteilt, je nachdem, ob es sich um produzierende oder verarbeitende Betriebe handelt, usw.

Da unser Werk VCM produziert, wurden wir vor die Aufgabe gestellt, immer kleinere Mengen davon in der Raumluft zu messen, denn TRK- und MAK-Werte können logischerweise nur eingehalten werden, wenn die vorhandenen Konzentrationen bekannt sind.

Unsere Zielsetzungen, nach Dringlichkeit und Durchführbarkeit geordnet, waren folgende:

Tabelle 3: Zielsetzungen (Nach Dringlichkeit geordnet)

1. Rasch den Ist-Zustand erfassen, d. h. ein Raum- und ein Zeitkataster der Konzentrationen aufnehmen. Erste Massnahmen ergreifen, um die Konzentrationen zu senken.
2. Während bestimmten, das Personal gefährdenden Operationen, wie Umfüllen oder Reinigen von Autoklaven oder Behältern, die Konzentration messen. Dies mit dem Ziel, dank Schutz- und Sanierungsmassnahmen, die inhalierte Dosis zu reduzieren.
3. Kenntnis der von einzelnen Mitarbeitern während einer Schicht inhalierten Dosis.
4. Wahl der geeignetsten Methode sowie der notwendigen Geräte um eine Dauermessung mit Registrierung zu installieren (Arbeitsplatzüberwachung).
5. Früherfassung und Bekämpfung von neu auftretenden Leckagen (Raumluftüberwachung).
6. Alarmieren des Personals beim Überschreiten von Schwellwerten.
7. Die Konzentration – und demzufolge die aufgenommene Dosis – auf «Null» halten.
8. Dokumentierung für Werkschutz und Behörden.

## 2. Die Messmethoden

Am Anfang der siebziger Jahre gab es nur eine bescheidene Auswahl von Geräten, die VCM-Spuren spezifisch messen konnten.

Ab 1974 änderte sich die Lage von Monat zu Monat, so dass wir heute die Qual der Wahl haben. Eine Vielzahl von Systemen, vom einfachsten «Badge» bis zum Prozess-Gaschromatographen mit Mikro-Prozessor, werden im Handel angeboten.

Man kann die Methoden und Instrumente nach verschiedenen Kriterien klassieren, je nachdem ob sie z. B. Momentan- resp. Mittelwerte oder die Dosis messen sowie nach ihrem Funktionsprinzip usw. Da hier nicht die Methoden, sondern die Ergebnisse und vor allem die praktischen Einsatzmöglichkeiten wichtig sind, wollen wir sie in tragbare und statische Systeme unterteilen. Eine scharfe Grenze zwischen den beiden Kategorien gibt es allerdings nicht, denn jedes tragbare Gerät kann an einer Wand fixiert werden, und jedes sonst statische Gerät kann, falls nötig, auf einen Servierboy oder in einen Kastenwagen montiert werden. Dadurch wird es noch nicht «tragbar», wenigstens aber mobil.

Tragbar sind meiner Ansicht nach nur leichte Geräte, die zum Tragen – während des Messens oder während der Probenahme – konzipiert wurden, statisch alle andern.

### 2.1. Tragbare Systeme

#### 2.1.1. Die Prüfröhrchen

Erwähnt seien z. B. diejenigen von Dräger, Gastech, MSA, Kitagawa.

Prüfröhrchen sind billig, einfach, rasch und für Überwachungszwecke genügend genau. Das Resultat kann sofort abgelesen werden, so weiss man an Ort und Stelle, unmittelbar nach der Messung, wie hoch die Dampfkonzentration ist.

Im deutschsprachigen Raum sind die Drägeröhrchen am meisten verbreitet. Sie sind gegenwärtig für drei verschiedene Empfindlichkeitsbereiche erhältlich (Tabelle 4).

Seit kurzem gibt es auch Langzeit-Prüfröhrchen, die eine maximale Einsatzzeit von 8 Stunden haben.

Die Nachteile der Prüfröhrchen sind:

- Vor allem die Querempfindlichkeit und ihre «Vergiftung» durch Lösungsmitteldämpfe.
- Ihre beschränkte Lagerfähigkeit (die immerhin 2 Jahre beträgt).

Tabelle 4: Draeger VCM-Prüfröhrchen

## Kurzzeit-Prüfröhrchen

100 - 3000 ppm	} je nach Hubzahl
5 - 50 ppm	
1 - 10 ppm	
0,5 - 3 ppm	

## Langzeit-Prüfröhrchen (Maximale Einsatzzeit: 8 Stunden)

10-50 ppm ( 1 Liter Prüfluft)
2-10 ppm ( 5 Liter Prüfluft)
1- 5 ppm (10 Liter Prüfluft)

## Reaktionsprinzip

## a) Typ 100/a (100-3000 ppm)

$\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{KMnO}_4 \rightarrow$  hellbraune Verfärbung (infolge Aufspaltung der Doppelbindung und Reduktion des  $\text{KMnO}_4$ )

## b) Typ 1/a (1-50 ppm)

$\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Cl}_2$   
 $\text{Cl}_2 + o\text{-Tolidin} \rightarrow$  gelb-oranges Reaktionsprodukt

## c) Typ 0,5/a (0,5-3 ppm)

$\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{HCl}$   
 $\text{HCl} + \text{Bromphenolblau} \rightarrow$  gelbes Reaktionsprodukt

## Querempfindlichkeiten

Olefine, Perchloräthylen

Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Negative mit Äthylen, Butadien, Heptan, Lösungsmitteldämpfen, etc.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Bei den Typen 1/a und 0,5/a werden  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HCl}$  in einer alkalischen Vorschicht absorbiert.

- Sie können nicht automatisch einen Alarm auslösen.
- Die Langzeit- und die empfindlichen Typen waren anfangs noch nicht verfügbar.

## 2.1.2. Gasmaus + GC

Eine vorevakuierte Gasmaus, oder eine solche, die mit der zu prüfenden Luft gespült wird, erlaubt ebenfalls, natürlich mit Hilfe eines GC-Gerätes, die Bestimmung von Momentanwerten. Die GC-Analyse muss unmittelbar nach der Probenahme erfolgen, weil wegen verschiedener Effekte die VCM-Konzentration schon nach kurzer Zeit im Probegas abnimmt. Wie an dieser Tagung bereits erwähnt wurde, müssen die Stabilität der Probe, die Adsorptionsphänomene und ähnliche Effekte gründlich untersucht werden, bevor man diese Methode für irgendwelche Spurenmessungen anwendet.

Tabelle 5: Vor- und Nachteile der Methode Gasmaus + GC

## Vorteile

- Relativ rasch
- Genau (abgesehen von Adsorptions- und Stabilitätseffekten)
- Selektiv, da Trennung im GC

## Nachteile

- Erfordert eine (extrem saubere) GC-Apparatur und das entsprechende Know-how
- Probe nicht lagerfähig
- Kann nicht Alarm auslösen
- Ungeeignet zur Lecksuche

## 2.1.3. Probenahme mit Kunststoffsäcken (sogenannte Bags)

Die Methode funktioniert wie die Probenahme mit Gasmäusen, jedoch mit dem Vorteil, dass sie dank grösseren Volumina eine Probenahme über längere Zeit erlaubt und somit zeitliche Durchschnittswerte ergibt. Das Verhältnis Volumen/Oberfläche ist günstiger als bei der Gasmaus. Trotzdem müssen zwei neue Fehlerquellen besonders beachtet werden:

- Die Adsorption an der Wand, die je nach Material (Tedlar, PTFE, Polyäthylen) ganz anders sein kann als am Glas.
- Die Diffusion durch die dünne Wand, die ein- und auswärts ganz beträchtliche Werte annehmen kann.

Für Beutel aus *Tedlar*, einem PVF-Kunststoff, werden z. B. vom Fabrikanten selber ehrlicherweise kleine Probenverluste bei Aufbewahrung und leichte Gedächtniseffekte zugegeben.

Linde vertreibt praktische Plasticgas-Beutel, die aus gasdichten Folien erzeugt werden. Die Folien bestehen aus einem Sandwich von Aluminium zwischen zwei Polyäthylenfolien. Eine geringfügige Diffusion kann längs der Schweissnähte stattfinden. Nach Werksangaben beträgt sie bei einem 5-l-Beutel 5 ml pro Jahr, was immerhin für ein reines Gas 1000 ppm pro Jahr, oder beinahe 3 ppm pro Tag ergibt!

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass der Inhalt eines Beutels auch mit einem Prüfröhrchen analysiert werden kann. So erhält man am Schluss einer

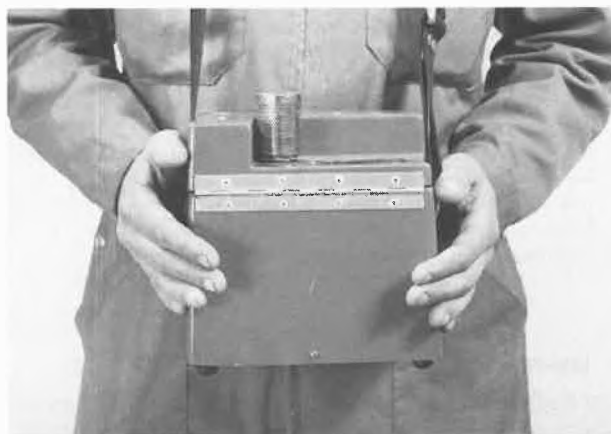


Abb. 1: Der tragbare VCM-Detektor I.S.T. im Einsatz.

Langzeitprobenahme sofort ein Resultat, das einen zeitlichen Mittelwert darstellt.

#### 2.1.4. Tragbarer VC-Detektor

Uns ist nur ein solches Gerät bekannt, der Detektor der International Sensor Technology (I.S.T.) (Abb. 1 bis 3).

Seine Charakteristiken sind in den Tabellen 6 und 7 angegeben.



Abb. 2: Der I.S.T.-Detektor mit geöffnetem Deckel. Der Fühler (hier rechts auf dem Tisch liegend) ist über ein Kabel von maximal 120 m Länge an das Gerät angeschlossen. Man achte auf die nichtlineare Skala!



Abb. 3: Der Halbleiter-Sensor des I.S.T.-Detektors nach Entfernung der Schutzfritte: Die Sensor-Pille, Durchmesser 3–4 mm, ist an vier leitenden Drähtchen aufgehängt.

Tabelle 6: VCM-Detektor I.S.T.

#### Vorteile

- Tragbar
- Einigermassen selektiv
- Speisung durch aufladbaren Akku oder Netz
- Anzeige (nicht linear) 0–100 oder 0–400 ppm
- Robuster Festkörper-Fühler (Halbleiter) mit dreijähriger Garantie
- Alarm eingebaut (optisch und akustisch)
- Schreiberausgang vorhanden
- Relativ billig (Fr. < 3000.-)

#### Nachteile

- Trotz nicht linearer Skala genügt die Empfindlichkeit nicht, um 1–2 ppm messen zu können
- Nulllinie zu wenig stabil (Temp., Feuchtigkeit)
- Querempfindlichkeiten
- Kommt nach hohen Beladungen nicht zum Nullpunkt zurück; der Fühler muss jeweils ausgeheizt und neu kalibriert werden

Tabelle 7: Querempfindlichkeiten beim I.S.T.-Detektor für VCM

Gas, resp. Dampf	Querempfindlichkeitsfaktoren	
	Werkangaben	eigene Messungen
Vinylacetat (VA)		0,5 *
Äthylen		0,12
Kohlenmonoxyd	0,07	0,05
Kohlendioxyd		0,03
Chloroform	0,12	0,05
Methanol	0,5	
Chlor	-0,2	
Tetrahydrofuran	0,5	
Trichloräthylen	0,06	
H <sub>2</sub> O		0,008 **

\* Querempfindlichkeitsfaktor 0,5 bedeutet, dass z. B. am Gerät bei Anwesenheit von 10 ppm VA, 5 ppm VC angezeigt werden.

\*\* Trotz des sehr kleinen Querempfindlichkeitsfaktors wirken sich die Schwankungen der Luftfeuchtigkeit bei Messungen in VCM-freier Atmosphäre in störender Weise auf die Nulllinie aus.

Zusammengefasst: Dieser Detektor ist ein interessantes Gerät, das sich für eine grobe Überwachung mit Alarmierung und für die Lecksuche eignet, aber kaum, besonders wenn störende Komponenten anwesend sind, für Feinmessungen unterhalb 3 ppm eingesetzt werden kann.

#### 2.1.5. Tragbare Halogen-Detektoren

Sie sind dem beschriebenen I.S.T.-Gerät ähnlich was Grösse und Preis anbelangt, haben eine bedeutend stabilere Nulllinie und sind ebenso empfindlich. Sie sprechen nur auf halogenenthaltende Gase und Dämpfe an. HCl und Cl<sub>2</sub> können durch Vorschalten eines Absorbers beseitigt werden, z. B. Natronasbest; jedoch auch hier muss zuerst durch schwierige Untersuchungen gesichert sein, dass die Messkomponente bei ppm-Konzentrationen nicht im Absorber zurückgehalten wird. Da die Halogen-Detektoren, mit einem auf 800°C geheizten Fühler, zur Suche von nicht brennbaren Gasen aus kleinsten Leckstellen bestimmt sind, sind sie normalerweise nicht ex-sicher.

### 2.1.6. Tragbare Explosimeter

Sie sind handlicher, billiger und praktischer als die VCM- bzw. Halogen-Detektoren, und, obwohl sie nicht spezifisch auf VCM ansprechen, eignen sie sich am besten zur Ortung von Leckagen. Ihre Anzeigeskala ist entweder in ppm oder in % UEG unterteilt. Es gibt sie mit oder ohne Alarmvorrichtung. Sie sind meistens ex-sicher. Oft sind Anwender der Meinung, dass Instrumente zum Nachweis von Vinylchlorid in ppm-Konzentrationen nicht ex-sicher zu sein brauchen. Es wird aber oft dabei vergessen, dass andere Gase und Dämpfe in gefährlichen Konzentrationen anwesend sein können. Ausserdem wandert man bei der Lecksuche sozusagen gegen den Strom und kann unter Umständen auch in Zonen gelangen, in denen das gesuchte Gas, vor seiner Verdünnung durch die Atmosphäre, Konzentrationen von Prozenten erreichen kann.

Von den vielen im Handel angebotenen Ex-Alarm-Geräten haben wir seit mehreren Jahren gute Erfahrungen mit MSA, Sieger, Biomarine, I. S. T. und Gas-tech gemacht.

### 2.1.7. Tragbare Langzeitprobenehmer, sogenannte Personal-Monitors

Sie bestehen aus einem Adsorber, meistens einer Aktivkohle-Patrone, einem von Batterien oder Kleinakkus angetriebenen Pümpchen und einem Gaszähler. Das Gehäuse misst etwa  $15 \times 6 \times 3$  cm und findet leicht in einer Brusttasche Platz. Sie werden 8 Stunden lang während der Arbeit getragen, dann wieder aufgeladen. Die adsorbierten Stoffe werden im Labor mit einem passenden Lösungsmittel oder durch Ausheizen eluiert und gaschromatographisch analysiert.

Tabelle 8: Personal Monitors

#### Vorteile

- Wirklich tragbar.
- Billig in der Anschaffung.
- Messen am besten die Exposition des einzelnen Mitarbeiters, unter Berücksichtigung aller Standortwechsel und Aktivitäten.

#### Nachteile

- Erfordern viele Voruntersuchungen und Know-how: Probleme wie Adsorption, Aufbewahrung, Elution, Kalibration, etc., müssen im voraus gründlich abgeklärt werden. Man misst immer etwas und erhält immer Resultate, aber wie richtig sind sie?
- Bei grossen Ausbrüchen kann der Adsorber überladen werden (sogenannter Durchbruch).
- Der Träger muss sich daran erinnern, bei Arbeiten mit Gas-maskenschutz, das Gerät auszuschalten.
- Obwohl billig bei der Anschaffung, sind sie teuer im Gebrauch, weil sie exakte Laborarbeit und ein GC-Gerät mit FID erfordern.
- Sind für Lecksuche unbrauchbar.
- Geben keinen Alarm, Ausbrüche werden erst nachträglich festgestellt.
- Das Pümpchen fordert eine konstante Menge Luft durch den Adsorber; der Mensch atmet aber je nach Anstrengung unterschiedliche Luftmengen, das bedeutet, dass wohl die Exposition, nicht aber die aufgenommene Dosis gemessen wird.
- Konzentrationsspitzen werden nicht erfasst, nur zeitliche Mittelwerte.

Als bekannte Fabrikate seien diejenigen von Sipin, Cassella, Dräger, EMI, MDA, Du Pont und Compur erwähnt. Sie sind noch nicht alle ex-sicher, bzw. die meisten sind es, wurden aber noch nicht von den offiziellen Stellen geprüft und haben deshalb noch keine Bescheinigung.

Die Methode ist an dieser Tagung gründlich behandelt worden, so dass auf eine detailliertere Beschreibung verzichtet wird. Ihre Vor- und Nachteile sind in der Tabelle 8 aufgeführt.

Zusammenfassend: Personal Monitors helfen bestimmt wertvolle Informationen zu sammeln. Sie müssen aber mit Vorsicht eingesetzt werden und sind, unserer Meinung nach, nicht geeignet, eine langdauernde wirtschaftliche Überwachung der Betriebsluft zu gewährleisten.

Immerhin haben wir auch solche Monitore als fixe Probensammler mit Erfolg eingesetzt, um die durchschnittlichen VCM-Immissionen ausserhalb des Fabrikareals zu messen. Die gemessenen Werte lagen im tiefen ppb-Bereich, und dies schon bevor der VC-Betrieb voll saniert war.

Es sei hier noch erwähnt, dass es Personal Monitors in Form von einfachen, flachen Aktivkohle-Trägern *ohne Pumpe* gibt. Diese sogenannten «Badges» werden am Kleid für die Dauer einer Schicht fixiert. Wir kennen 2 verschiedene Fabrikate, haben sie aber nicht getestet.

## 2.2. Stationäre Systeme

### 2.2.1. Nasschemie mit Kolorimetrie oder Elektrochemie

Apparate dieser Kategorie seien hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. «Vollblut-Chemiker» verwenden diese Geräte gern, da sie meistens Laborverfahren automatisieren, mit denen sie vertraut sind. Wir schätzen sie nicht, weil ihr Wartungsaufwand sehr hoch ist. Meistens brauchen sie zudem viel Zeit um einen Messpunkt zu bestimmen, so dass ihr Einsatz mit einem Messstellen-Umschalter problematisch ist.

### 2.2.2. IR-Analysatoren

Die IR-Analysatoren sind kontinuierliche Monitore par excellence. Sie brauchen keine Hilfsgase, und Durchfluss-Schwankungen des Messgases beeinflussen die Anzeige nicht. Durch kluge Wahl der Mess- und Referenz-Wellenlängen sowie den Einbau von optischen Filtern kann man sie weitgehend selektiv machen. Ihr Preis reicht von Fr. 10000.- bis Fr. 60000.- je nach Modell und Fabrikat. Diese sind so zahlreich, dass auf ihre Aufzählung verzichtet wird. Die meisten sind übrigens zu wenig empfindlich um sichere Messungen unterhalb 5 ppm zu ermöglichen.

Ein Miran 2 von Wilks mit einer 10 und 20 m Langweg-Gasküvette, Messwellenlänge  $10,9 \mu$  (die übrigens bei Anwesenheit von Äthylen und Vinylacetat ungünstig ist) und Messbereich 0-100 ppm, wurde während zwei Monaten in einem unserer Betriebe ausprobiert. Die Resultate waren der zu grossen Querempfindlichkeiten

wegen unbefriedigend (Tabelle 9 und Abb. 4). Es gibt zwar Leute, die meinen, dass eine positive Querempfindlichkeit in Kauf zu nehmen sei, da die Anzeige zur sicheren Seite hin verschoben werde. Wir teilen diesen Standpunkt nicht, denn Fehlalarme verunsichern das Personal, und die registrierten, zu hohen Werte liefern unnötig schlechtes Beweismaterial gegenüber Behörden und Betriebskommissionen.

Tabelle 9: Querempfindlichkeitsfaktoren bei VCM-Messungen mittels eines IR-Analysators bei  $10,9 \mu$

H <sub>2</sub> O	0
CO <sub>2</sub>	0
CH <sub>3</sub> CHO	0,18
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,73
VA (Vinylacetat)	1,86

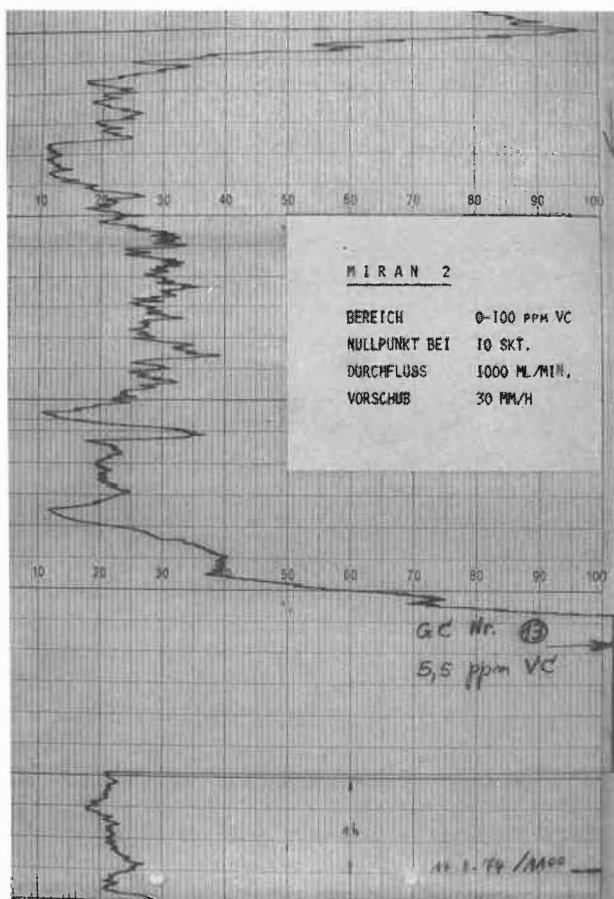


Abb. 4: Einfluss der Querempfindlichkeit bei der Messung von VCM-Spuren in Betriebsluft mit einem IR-Analysator.

An dem mit einem Pfeil markierten Zeitpunkt wurden Luftproben in Gasmäuse eingefüllt und anschliessend im Labor gaschromatographiert. Befund: 5,5 ppm, d.h. dass die Selektivität der Methode unzureichend ist.

Neuerlich gibt es wenigstens drei IR-Geräte, die empfindlich und spezifisch genug für die VCM-Messung mit Messbereichen unterhalb 10 ppm sein sollten.

Das erste wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelt. Es hat eine für die Spurenmessung bis zum

ppb-Bereich sehr günstige logarithmische Skala. Leider ist es im Handel noch nicht erhältlich.

Das zweite ist der IR-Gasmonitor 675 von Perkin-Elmer. Wir haben ihn vor einem Jahr für ein anderes Gas als VCM im Bereich 0–10 ppm getestet. Es entsprach ganz unseren Erwartungen. Der Preis ist jedoch mit ca. Fr. 60000.– hoch.

Das dritte Gerät ist noch teurer und kostet um die \$ 50000.–. Es ist das Fourier Modulated Spectrometer FMS 7200 von Eocom. Es misst mit einer Periodendauer von 15 s pro Punkt. Die Nachweisgrenze wird mit 50 ppb VCM angegeben. Da wir dieses Gerät ebenfalls nicht ausprobiert haben, können wir es nicht beurteilen.

### 2.2.3. VCM Monitor mit Reagenzpapier

Dieser Monitor, von UEI-Sieger offeriert, gleicht einem Tonbandgerät, in welchem ein mit Reagens imprägniertes Filterpapier das Magnetband ersetzt. Die Luft wird durch das Filterpapier gesaugt. VCM erzeugt eine Verfärbung, die mit einer empfindlichen Fotozelle gemessen wird.

Das Gerät ist relativ billig, ca. Fr. 7500.–, und sehr empfindlich: Messbereiche für VCM:

0,05– 1 ppm

0,05– 8 ppm

0,05–25 ppm

Die Anzeige ist nicht linear. Alarm und Schreiberausgang sind serienmässig eingebaut.

Das Gerät ist eigentlich ein Cl<sub>2</sub>-Monitor, dem man einen Adsorber/Converter mit gleichem Funktionsprinzip wie bei den Dräger-Röhrchen vom Typ 1/a vorgeschaltet hat. Demzufolge weist es annähernd die gleichen Querempfindlichkeiten wie die Dräger-Prüfröhrchen auf.

Ein Papierband reicht für eine Woche, seine mögliche Lagerzeit vor dem Gebrauch ist begrenzt.

Die Anzeigeverzögerung beträgt mehrere Minuten, so dass der Verwendung mit Messstellenumschaltung Grenzen gesetzt sind.

Die gleiche Firma stellt auch ein kleines tragbares Personal-Dosimeter her, in welchem während 8 Stunden eine konstante Luftmenge durch den Adsorber/Converter und anschliessend durch ein langsam defilierendes Papierband gesaugt wird. Nach der Einsatzzeit wird die Verfärbung des Indikatorpapierbandes in einem Auslesegerät gemessen und ausgewertet.

Dasselbe Reagenzpapier wird übrigens auch mit einer Ansaugpumpe und einer Farbvergleichsskala für Kurzzeitmessungen angeboten.

### 2.2.4. Flammenionisationsdetektoren FID

Die Auswahl ist auch hier sehr gross: Ratfisch, OVA, H & B, MSA, Erba, Bendix u. v. a. m. Einige sind sogar tragbar. Sie haben einen stabilen Nullpunkt und sind sehr empfindlich. Da ihr Betriebsaufwand aber praktisch den eines Prozess-GCs erreicht und sie überhaupt nicht selektiv sind, sondern sämtliche organische Spuren messen, sind sie für Messungen in unseren

Fabrikationsräumen ungeeignet. Mag sein, dass sie in Betrieben gute Dienste leisten, in denen man mit Sicherheit weiss, dass nur VCM anwesend sein kann, aber gibt es solche Betriebe? Es sei nur daran erinnert, dass die normale Luft im Durchschnitt 1,5–2 ppm Methan enthält.

#### 2.2.5. Prozess-GC

Da sich sämtliche erwähnten Methoden und Geräte, trotz nicht zu verleugnender Qualitäten, zur Lösung unserer Aufgaben nicht eignen, sei es, dass sie zu wenig spezifisch, zu langsam, zu teuer oder zu aufwendig waren, musste die Messung schliesslich mittels eines Prozess-Gaschromatographen durchgeführt werden. Prozess-GC sind zwar auch aufwendig, wenigstens bis sie eingefahren und optimiert sind; sie haben aber entscheidende Vorteile (Tabelle 10).

*Tabelle 10:* Vorteile der Prozess-Gaschromatographie bei der Bestimmung von VCM-Spuren in der Raumluft

1. *Spezifität:* Die zu messende Komponente wird von den anderen Luftverunreinigungen getrennt.
2. *Unmittelbare Analyse:* Die Luftprobe wird mit einem Minimum an Vorbehandlungen (höchstens eine Filtration und Volumenabmessung) in die Kolonne eingespritzt; Bei Spurenmessungen können jegliche Probenmanipulationen die Resultate verfälschen.
3. *Alarmierung* in nützlicher Frist.
4. Leichte *Versetzbarkeit der Probeentnahmestellen*, deren Zahl erweiterungsfähig ist.
5. Einstellbarkeit der *Empfindlichkeit über mehrere Potenzen* bei einer linear bleibenden Skala.
6. Dank eingebautem Mikroprozessor, automatische Auswertung der Resultate.

Auch andere Methoden haben den einen oder anderen dieser Vorteile, aber keine besitzt sie alle gleichzeitig. Unser Gerät analysiert Proben von 8 Messstellen, mit einer Arbeitszeit von 60 s pro Messstelle. Der Messbereich kann von 0–1 ppm bis 0–10000 ppm gewählt werden. Das einzige Problem ist die richtige Kalibrierung, was bei grossen Empfindlichkeiten nicht so leicht realisierbar ist, wie es sich der Laie vorstellen könnte. Zu Beginn war ein Messbereich von 0–20 ppm eingestellt. Nach etwas mehr als einem Jahr wurde auf 0–50 ppm umgestellt, um die Maximalwerte bei VCM-Ausbrüchen quantitativ erfassen zu können.

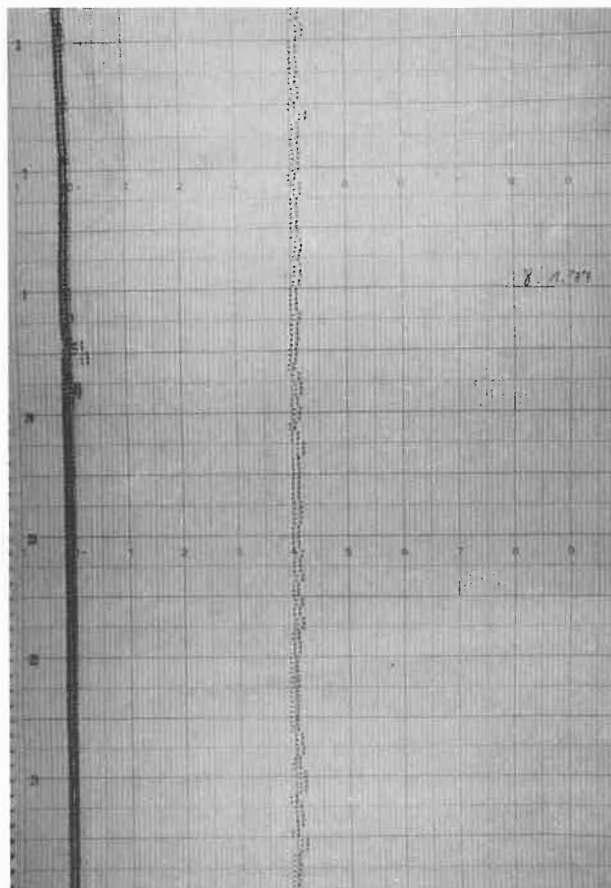
Das Gerät – ein Produkt von ARCAS, USA (Abb. 5) – liefert Tag und Nacht seit mehr als drei Jahren jede Minute ein Resultat. Wie richtig sind diese Resultate? Um Diskussionen, wie sie bei jedem Alarm unvermeidlich auftraten, zu eliminieren, beschlossen wir, die Kalibrierung des Gerätes permanent zu kontrollieren. Da wir mit einem Prüfgas aus der Flasche, das einige ppm VCM enthielt, einmal mehr schlechte Erfahrungen bezüglich der Stabilität machten, wurde ein Permeationsrohr improvisiert und als Messstelle Nr. 8 abgeschlossen.

Der VCM-Verlust des Rohres wird monatlich durch Wägung bestimmt, die Gewichtsabnahme ist zeitlich



*Abb. 5:* Prozess-Gaschromatograph zur Messung von VCM. V.l.n.r.:

Thermostatischer Kasten für das Permeationsrohr zur permanenten Herstellung von Kalibriergas (1); Schreiber (2), darunter 3-Weg Magnetventile (3), Durchflussmessgeräte (4) und Pumpen (5); Luftreiniger (6), darunter Elektronikschränke (7 und 8) und Kolonnenofen (9); Hilfgasflaschen (10).



*Abb. 6:* GC-Registrierstreifen bei normalem Betriebszustand. Messbereich 0–50 ppm. Das Kontrollgas, Messstelle Nr. 8, enthält 20 ppm VCM. Die Messstellen 4 und 5 registrierten nach Mitternacht kleine Ausbrüche, die 2 ppm nicht erreichten.

linear, so dass diese dynamische Kalibriermethode eine absolute Eichung erlaubt.

Die langen Zeiten ohne VCM in der Raumluft, sie sind seit der Einführung der Dauermessung die Regel ge-

worden, ergeben zwangsläufig die Nullpunktskontrolle. Selbstverständlich halten wir eine Flasche mit reiner synthetischer Luft oder Stickstoff als Nullgas für alle Fälle bereit.

Dank diesen Massnahmen sind Fehlalarme nun praktisch ausgeschlossen, und der Betrieb konnte dermassen saniert werden, dass man heute ohne weiteres einen Messbereich von 0–10 ppm einstellen könnte (Abb. 6). Die Auswertung ergibt lognormale Verteilungen. Die Medianwerte waren schon am Anfang der Messungen unterhalb von 5 ppm. Nach der Sanierung lagen die Werte dermassen tief, dass auf die aufwendige statistische Auswertung verzichtet werden konnte. Ein Blick auf den Registrierstreifen genügt, um sich zu vergewissern, dass die Konzentrationen weit unterhalb der TRK-Werte liegen.

Unser GC-Gerät mit seiner permanenten Kontrolle der Kalibrierung und seinen 7 Messstellen erfüllt den Hauptanteil der an uns gestellten Aufgaben.

Wenn ein Alarm ertönt wird zunächst geprüft, ob der Kontrollpunkt, Nr. 8, stimmt. Dann beginnt die Lecksuche mit einem leichten tragbaren Explosimeter, das mit einem Anzeigement versehen ist. Früher wurde dazu der tragbare VCM-Detektor benutzt. Bei dieser Operation spielt ein Mangel an Spezifität im allgemeinen keine Rolle, weshalb das handlichere Explosimeter verwendet wird.

Zur Personendosis-Überwachung oder für Immissionsmessungen setzen wir hie und da einen Personal Monitor ein.

In speziellen Fällen wird rasch mit einem Prüfröhrchen eine Kontrollmessung gemacht.

### 3. Schlussbetrachtungen

Eine grosse Anzahl von Geräten, die zur Messung von VCM-Spuren nach den verschiedensten Methoden konzipiert wurden, sind gegenwärtig im Fachhandel erhältlich. Vor dem Kauf muss die Problemstellung klar umrissen werden, d. h. man muss wissen in welchem Bereich, wie genau, wie oft, an wieviel Stellen man zu messen hat. Soll eine allgemeine Raumluft- oder nur eine Arbeitsplatzüberwachung stattfinden? Welche Begleitgase sind zu erwarten? Besteht Explosionsgefahr? Will man alarmieren? Soll registriert werden und soll der Schreiber- bzw. Druckerstreifen als Dokument aufbewahrt werden? Legt man mehr Wert auf Zuverlässigkeit und Selektivität und/oder auf Empfindlichkeit?

Ist das Problem einmal klar erfasst, dann kann es heutzutage durch die Wahl der geeignetsten Methode und des entsprechenden Gerätes messtechnisch und ökonomisch optimal gelöst werden.

#### Anmerkung:

- Wenn für eine Methode mehrere Fabrikate erwähnt werden, bedeutet es nicht, dass alle im Handel erhältlichen berücksichtigt wurden.

- Die geäusserten Beurteilungen über Geräte beruhen entweder auf eigenen Prüfungen oder auf Spezifikationen des Herstellers.
- Die angegebenen Preise sind ungefähr.

#### Abstract:

The techniques for measuring traces of VCM in air are reviewed and evaluated critically. The instruments available for this purpose are classified as portable or stationary. The following methods for monitoring VCM are mentioned:

- Colour test tubes
- Gas sampling tubes + GC
- Sample bags
- Portable VCM detector with solid state sensor
- Halide detectors
- Combustible gas indicators
- Personal sampler pumps
- IR analyzers
- Monitor with test paper tape
- FID Monitors
- Process gas chromatographs

#### Literaturverzeichnis:

- 1 Anonym: VC/PVC, Massnahmen zum Gesundheitsschutz. Herausgeber Verband kunststoffzeugende Industrie e. V., Frankfurt/Main 1974.
- 2 F. X. Mueller und J. A. Miller: Determination of organic vapors in industrial atmospheres. Intern. Lab. 7/8 (1974) 34.
- 3 M. Ravey und J. Klopstock: Trace Analysis of Vinyl Chloride in PVC and in the Atmosphere. J. chromat. Sc. 13 (1975) 552.
- 4 H. Huber: Das Vinylchlorid-Problem. Chem.-Ing.-Techn. 47 (1975) 803.
- 5 D. H. Ahlstrom, R. J. Kilgour und S. A. Liebman: Trace Determination of Vinyl Chloride by a Concentrator/Gas Chromatography System. Anal. Chem. 47 (1975) 1411.
- 6 R. H. Hill, C. S. McCammon, A. T. Saalwaechter, A. W. Teass und W. J. Woodfin: Gas-Chromatographic Determination in Air-Samples Collected on Charcoal. Anal. Chem. 48 (1976) 1395.
- 7 D. Hoffmann, C. Patrianikos, K. D. Brunemann und G. G. Gori: Chromatographic Determination of Vinyl Chloride in Tobacco Smoke. Anal. Chem. 48 (1976) 47.
- 8 W. G. Meade und L. Press: Vinyl Chloride—A Mirror of the Future? Chem. Eng. Progr., Loss Prevention, 11 (1977) 120.
- 9 Anonym: Messen von Vinylchlorid in Arbeitsraumluft mit Gaschromatographie im ambulanten Einsatz, wlb «wasser, luft und betrieb» 21 (1977) 184–186.
- 10 R. N. Wheeler: Automated Monitoring of Vinyl Chloride Operations. Chem. Eng. Praxis (1978) 56.
- 11 Görmar et al.: NAMUR-Arbeitsblatt zur Durchführung der in der Vinylchlorid-Richtlinie der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie geforderten Vinylchlorid-Messtechnik. Techn. Messen ATM (1978) 185.
- 12 Prospekte und Unterlagen der Firmen:
  - Draegerwerk AG, Lübeck (BRD)
  - Gastech Inc., Mountain View, Calif. (USA)
  - Mine Safety Appliances Co., Pittsburgh, Pa. (USA)
  - Guild Division, Eighty Four, Pa. (USA)
  - Linde AG, Höllriegelskreuth (BRD)
  - International Sensor Technology, Santa Ana, Calif. (USA)
  - Universal Environmental Instruments, Poole (GB)
  - Sieger Ltd., Poole (GB)
  - Biomarine Industries Inc., Malvern, Penn. (USA)
  - A. Sipin Co., New York City, N. Y. (USA)
  - C. F. Cassella Co., London (GB)
  - Environmental Measurements Inc., San Francisco, Ca. (USA)
  - MDA Scientific Inc., Park Ridge, Ill. (USA)
  - E. I. du Pont de Nemours Co., Wilmington, Del. (USA)

- Compur-Electronic GmbH, München (BRD)
- Abcor Development Corp., Wilmington, Del. (USA)
- Auergesellschaft GmbH, Berlin (BRD)
- Wilks Scientific Corp., S. Norwalk, Ct. (USA)
- Kernforschungszentrum (Dr. G. Krieg), Karlsruhe (BRD)
- Bodenseewerk Perkin-Elmer Co., Ueberlingen (BRD)
- Eocom Corp., Irvine, Cal. (USA)
- Ratfisch Instrumente, München (BRD)
- Century Systems Corp., Arkansas City, Kansas (USA)
- Hartmann & Braun, Frankfurt/M. (BRD)
- Carlo Erba, Div. App. Sc., Milano (I)
- Bendix Corp., Ronceverte, W. Virginia (USA)
- Arcas Inc., Houston, Texas (USA)
- Hewlett Packard, Avondale, Penn. (USA)

## Staubmessungen, Auswertung und Interpretation

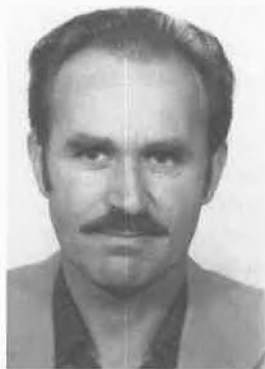


Ulrich Künzler

SUVA, Schweiz. Unfallversicherungsanstalt Luzern



Ernst Reber



Ernst Sutter\*

### 1. Einführung:

Im Rahmen der Thematik dieser Tagung soll über die Tätigkeit der Sektion Chemie der SUVA im speziellen über Staubmessungen berichtet werden. Wesentlicher Punkt dabei sind die Probeentnahmen, die gezielte Schadstoffanalyse und die Interpretation der Ergebnisse. Einleitend soll jedoch kurz ein Überblick über das gesamte Messprogramm und die Zielsetzung gegeben werden.

KONZENTRATION ZUSTAND	BEREICH: UNTERE EXPLOSIONSGRENZE	BEREICH: MAK-WERT
GAS	CH <sub>4</sub> CO	NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , CO
DAMPF	TOLUOL AETHER ESTER	BENZOL VINYLCHELORID QUECKSILBER HALOGEN, KW
STAUB	X	QUARZ ASBEST BLEI

Tabelle 1: Beurteilungskriterien

Tabelle 1 zeigt in den beiden Hauptkolonnen die Kriterien, welche für die Unfallverhütung wesentlich sind,

- \* Ernst Reber, (Abschnitte 1. + 2.) Obergütschhalde 7, CH-6000 Luzern  
 Ernst Sutter, (Abschnitt 3.) Weidhofstrasse, CH-6044 Udligenswil  
 Ulrich Künzler, (Abschnitt 4.) Bächtenbühlstrasse 16, CH-6006 Luzern

nämlich einerseits Konzentrationsbestimmungen von Gasen und Dämpfen im Bereich der untern Explosionsgrenze zur Beurteilung der primären Risiken und andererseits die Konzentrationsbestimmung von Schadstoffen im Bereich der MAK-Werte zur Beurteilung des Berufskrankheitenrisikos. Von den drei Stoffgruppen sind einige typische Vertreter aufgeführt. Daraus wird ersichtlich, dass für Messungen der Schadstoffkonzentrationen Schwerpunkte gesetzt werden müssen. Die Schwerpunkte werden festgelegt aufgrund der Schadstatistik der SUVA und der Zahl der exponierten Versicherten. So treten beispielsweise Quarz und seine Modifikationen, Asbest, Blei, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, Benzol (Vinylchlorid), Quecksilber, halogenierte Kohlenwasserstoffe (zu Reinigungszwecken) unter den genannten Voraussetzungen in den Vordergrund. Produkte also, die weniger die Hersteller, sondern die Anwender und Verbraucher (bzw. Verursacher) von bestimmten chemischen Stoffen betreffen.

Als Unterlage für die Beurteilung der Schadstoffkonzentration am Arbeitsplatz oder in Arbeitsräumen dienen die MAK-Werte, d. h. die maximal zulässige Konzentration am Arbeitsplatz während 8stündigem Aufenthalt. Es ist wichtig, dass bei dieser Gelegenheit die Interpretation dieses Wertes kurz diskutiert wird: Nach D. Henschler sind die MAK-Werte geschaffen, den Menschen am Arbeitsplatz vor Gesundheitsschäden durch einwirkende Stoffe zu schützen. Die Grenzwerte müssen so tief gehalten werden, dass auch bei längerer Einwirkung keine Erkrankungen zu erwarten sind. Sie

stellen jedoch keine Konstanten im naturwissenschaftlichen Sinne dar. Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, dass beim Vergleich der MAK-Listen der europäischen und überseeischen Länder Abweichungen festgestellt werden.

Es sei wiederholt: Um das Risiko beurteilen zu können bei den verschiedenen Verfahren oder Arbeitsabläufen, müssen Messungen vorgenommen werden. Aufgrund der Ergebnisse kann beurteilt werden, ob technische Massnahmen zum Schutze der Arbeitnehmer genügen, oder ob solche gefordert werden müssen. Die Messung und die Beurteilung der Ergebnisse sind also Mittel zum Zweck. Mit diesem Satz ist die Zielsetzung umschrieben.

**2. Grundlegende Kriterien bei Staubmessungen:**

Die gleichen Voraussetzungen gelten auch für Bestimmungen der Staubkonzentration. Messtechnisch sind für die Bestimmungen von Feststoffen in der Luft, verglichen mit Gasen und Dämpfen jedoch zusätzliche Parameter zu berücksichtigen. Kann im Fall von Gasen und Dämpfen eine gleichmässige Konzentrationsverteilung in der Raumluft angenommen werden, so ist dies bei Staubemissionen nicht unbedingt der Fall. Ferner spielt die Kornverteilung bzw. die Teilchengrösse für das Schwebeverhalten (Funktion der Dichte) eine Rolle. An den Beispielen Quarzstaub, Asbeststaub und Bleistaub wird die Problematik erläutert.

SUBSTANZ	DIMENSIONEN
QUARZ	DURCHMESSER : < 5µm
ASBEST	LÄNGE : > 5µm LÄNGEN/DURCHMESSER-VERHÄLTNIS : > 3:1
BLEI	KEINE

Tabelle 2: Dimensions-Abhängigkeit

Tabelle 2 zeigt die Beurteilungskriterien von Stoffen, welche primär auf die Atemorgane wirken, wie Quarz und Asbest und solche, welche primär den Stoffwechsel beeinflussen. Zu diesen zählt u.a. Blei und andere Schwermetalle, welche die Enzymaktivität herabsetzen. Die Staubanalyse muss für lungengängige, d.h. für Stoffe, die die Atemorgane beeinflussen, direkt oder indirekt Auskunft über die Zahl oder Menge der lungengängigen Teilchen in der Atemluft geben.

Bei Quarz und quarzhaltigen Stäuben gelten die Korndurchmesser < 5µm als lungengängig. Bei Asbest, wobei hier nicht nach einzelnen Asbestsorten unterschieden werden soll, sind nur bestimmte Teilchen-Dimensionen lungengängig bzw. wirksam, nämlich

Fasern mit einer Länge > 5 Mikrometer und einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von > 3 : 1. Für Bleiteilchen sind ihrer Wirkung gemäss, keine besonderen Dimensionseinschränkungen festgelegt.

Ein wesentlicher Punkt ist die Festlegung oder Zuordnung der MAK-Werte zu verschiedenartigen Probeentnahmen.

SUBSTANZ	GESAMT-STAUB MG/M <sup>3</sup>	FEINSTAUB < 5µm MG/M <sup>3</sup>	FEINSTAUB-VORABSCHIEDER MG/M <sup>3</sup>	FASERZAHL F/CM <sup>3</sup>
QUARZ (100 %)	---	1.2	0.15	---
ASBEST (100 %)	1.0	---	0.1 - 0.15	2
BLEI	0.15	---	---	---

Tabelle 3: Methodenabhängigkeit der MAK-Werte

Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der MAK-Werte in Funktion der Probeentnahmeverfahren. Es wird sofort ersichtlich, dass die Werte bei Stäuben, welche die Atemorgane beeinflussen, je nach Verfahren bis zu einer 10er-Potenz differieren. Das hängt damit zusammen, dass im Falle einer Gesamtstaubbestimmung sämtlicher, sich im Schwebezustand befindlicher Staub erfasst wird (gravimetrisches Verfahren). Im Falle der Feinstaubbestimmung wird ebenfalls nach zwei Verfahren unterschieden, nämlich nach einem gravimetrischen Verfahren, wo ebenfalls der gesamte Schwebestaub erfasst wird und hierauf analytisch nach Kornfraktionen aufgetrennt wird. Im Falle des Einsatzes von Vorabscheidern, welche die Atemfunktion simulieren (Berücksichtigung der Ein- und Ausatmung von staubbelasteter Luft) werden durch das Gerät bedeutend geringere Mengen an Feinstaub gesammelt. Dementsprechend ist der Grenzwert kleiner. Zwischen den einzelnen Werten besteht theoretisch eine Korrelation, so dass grob gesagt alle Verfahren zum gleichen Ziel führen. Ohne Kenntnis dieser Hintergründe scheinen die MAK-Werte, welche dem Vorabscheiderverfahren zugeordnet sind, günstiger für den Arbeitnehmerschutz. Zum Schluss sei jedoch die Bemerkung angebracht, dass es nicht unbedingt sinnvoll ist, die Verfahren nur um der MAK-Wert-Optik willen zu wählen.

**3. Staubprobenahme**

*3.1 Planung der Probenahmen*

Die Durchführung von Staubmessungen erfordert eine sorgfältige Planung der Probenahmen. Soll das Messziel mit minimalem Aufwand erreicht werden, so müssen die für Probenahmen geltenden Voraussetzungen bekannt sein und Ort, Zeitpunkt, Dauer und Anzahl der Probenahmen zum voraus festgelegt werden. Einige

wesentliche Punkte sind nachstehend zusammengestellt:

#### Messziel

- Staubmessungen dienen der Beurteilung der Staubverhältnisse an Arbeitsplätzen, insbesondere dem Vergleich der gemessenen Konzentrationswerte mit vorgegebenen Normen.

Solche Normen sind z.B. «Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK)» und «Technische Richtkonzentration (TRK)».

#### Voraussetzungen

- Für den Mess- und Beurteilungszeitraum werden gleiche Betriebsverhältnisse vorausgesetzt.

Für Stäube mit Langzeitwirkung wird normalerweise ein Beurteilungszeitraum von 1 Jahr angenommen. Für diesen Zeitraum sollen die Messungen repräsentativ sein.

- Die Probenahmen sind so im Raum und in der Zeit zu verteilen, dass alle für die Beurteilung massgebenden Streuungen erfasst werden.

#### Ort der Probenahme

- Bezugspunkt für die Probenahme ist der Atembereich des Exponierten (max. Abstand 1 m). Ist der Atembereich mit einem Probenahmegerät nicht direkt erreichbar, so muss der aktuelle Bereich durch mehrere gleichzeitige Probenahmen abgegrenzt werden.

Probenahmen im Atembereich sind möglich mit tragbaren, individuellen Probenahmegeräten (Personnel Monitoring) oder mit stationären Geräten bei festen Arbeitsplätzen.

#### Zeitpunkt und Dauer der Probenahme

- Während der Probenahmedauer müssen «normale» Betriebsverhältnisse herrschen. Wiederholte Probenahmen sind unter Berücksichtigung von Tageszeit, Wochentag und Jahreszeit im Beurteilungszeitraum zu verteilen.
- Bei ungleichmässigem Staubanfall muss die Probenahmedauer mindestens einen bis mehrere Arbeitszyklen umfassen.
- Die Probenahmedauer muss der Grenzwertdefinition Rechnung tragen.

Die Probenahmedauer darf demzufolge nicht länger sein als die für den Grenzwert festgelegte Wirkungs-dauer.

- Während der Probenahmedauer muss eine für die weitere Auswertung ausreichende Staubmenge gesammelt werden.

Für die Verteilung der notwendigen Probenahmen in der Zeit gibt es viele Möglichkeiten. Einige Beispiele sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die günstigste Variante muss in jedem Fall nach den speziellen Gegebenheiten ermittelt werden.

#### Anzahl der Probenahmen

- Die Anzahl der Probenahmen ist so zu wählen, dass die

Messwerte eine statistisch gesicherte Beurteilung der Staubverhältnisse ermöglichen.

Wegen des grossen Aufwandes kann diese Forderung häufig nicht erfüllt werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Schadstoffkonzentration nahe beim massgebenden Grenzwert liegt.

### 3.2 Probenahmeverfahren

Die Definition der Grenzwerte verlangt bei quarzhaltigen Stäuben ein Messverfahren, mit dem der «lungengängige» Staubanteil bestimmt werden kann. Die Definition des «lungengängigen» Staubes ist allerdings nicht bei allen Grenzwerten bzw. Messverfahren dieselbe.

Die SUVA wendet zur Zeit drei Probenahmeverfahren an, die im folgenden kurz vorgestellt werden:

*SUVA-70-Verfahren* (Abb. 1):

Stationäre Gesamtstaubprobenahme

Ansauggeschwindigkeit am Filterkopf: 0,4 m/s

Luftdurchsatz: 6 m<sup>3</sup>/h

Probenahmedauer frei wählbar

Filtermaterial: Microsorban

Auswertung: Lösen des Filters in Trichloräthylen, Massebestimmung auf Membranfilter, Feinstaubbestimmung ( $\varnothing < 5 \mu\text{m}$ ) durch Sedimentationsanalyse, Quarzbestimmung im Gesamtstaub mittels Röntgendiffraktion (siehe 4.2.3).

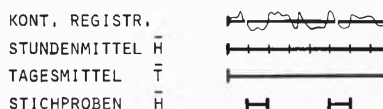


Tabelle 4: Verteilung von Probenahmen über einen Arbeitstag



Abb. 1: Staubprobenahmegerät SUVA 70

*VC-25-Verfahren* (Abb. 2):

Dieses Staubmessverfahren wurde vom Staubfor-

schungsinstitut in Bonn (BRD) entwickelt. Das Probenahmegerät wird von der Sartorius-Membranfilter GmbH in Göttingen gebaut. Es ermöglicht eine stationäre Feinstaubprobenahme.

Ansauggeschwindigkeit: 1,2 m/s

Luftdurchsatz: 22,5 m<sup>3</sup>/h

Die Probenahmedauer ist abhängig von der Staubkonzentration. Wenn der vorgeschriebene Luftdurchsatz nicht mehr erreicht wird, erfolgt die Abschaltung automatisch.

Filtermaterial: Kunststoff- oder Silber-Membranfilter. Abscheidecharakteristik für den Feinstaub nach Johannesburger-Konvention.



Abb. 2: Staubprobenahmegerät VC 25

Auswertung: Massebestimmung im Feinstaubring (Bild 3), gravimetrisch (siehe 4.1.3) oder mittels  $\beta$ -Absorption (siehe 4.1.2).

Quarzbestimmung durch Röntgendiffraktion im Feinstaub (siehe 4.2.2).

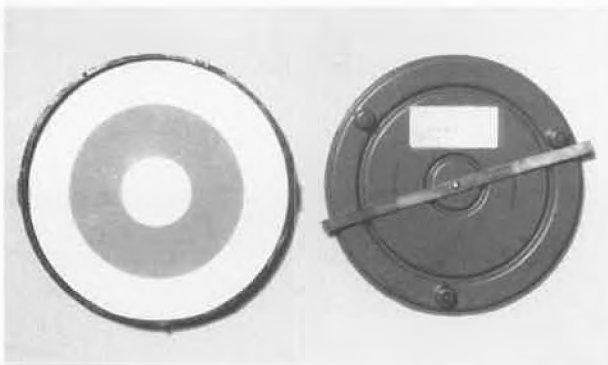


Abb. 3: Filterkassette zum VC 25 mit sichtbar gemachtem Feinstaubring

*Personnel Monitoring* (Abb. 4 und 5): Feinstaubprobenahme «auf dem Mann» Pumpe und Zyklon: «Simquads» (C. F. Casella & Co., London).

Ansauggeschwindigkeit: 1,7 m/s

Luftdurchsatz: 2 l/min

Probenahmedauer frei wählbar, begrenzt durch die Standzeit der Batterie.

Filtermaterial: Silber-Membranfilter



Abb. 4: Personnel Monitoring, Staubprobenahme «auf dem Mann»



Abb. 5: Personnel Monitoring, Probenahmepumpe, Zyklon, Filter und Filterkassette

Zyklon-Abscheider für Feinstaub nach Johannesburger-Konvention.

Auswertung: gravimetrische Massebestimmung, Quarzbestimmung durch Röntgendiffraktion im Feinstaub (siehe 4.2.2).

Umfangreiche Vergleichsmessungen mit den verschiedenen Messverfahren in mehreren Betriebsparten haben gezeigt, dass die ermittelten Werte auch nach Berücksichtigung der unterschiedlichen Grenzwerte erheblich voneinander abweichen können. Die festgestellten grossen Streuungen verbieten eine Umrechnung von Einzelwerten von einem Verfahren ins andere. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte innerhalb eines bestimmten Messverfahrens ist dagegen genügend (90% Streubereich =  $\pm 25\%$ ). Dies bedeutet, dass ein einmal gewähltes Messverfahren im Interesse einer gleichbleibenden Beurteilung so lange als möglich beibehalten werden soll.

#### 4. Analytik, Ziel dieses Kapitels

Es geht im folgenden darum, die Analysengänge für Quarz und Asbest aufzuzeigen, so wie sie im Rahmen der Silikose- bzw. Asbestoseprophylaxe an der SUVA durchgeführt werden.

Weiter soll kurz der theoretische Hintergrund dieser Analysen aufgezeigt werden.

Selbstverständlich werden nicht nur die Analysen dieser zwei Stoffe durchgeführt. Ihre Analyse ist aber deshalb bedeutungsvoll, da ihr Anteil an der gesamten Analytik mit 1000 Quarzanalysen und ca. 300 Asbestanalysen am grössten ist.

##### 4.1 Vorbereitung und Auswertung der Filter für das Staubmessgerät VC-25:

###### 4.1.1 Problemstellung:

Der messbare Feinstaub liegt auf dem Filter in einem konzentrischen Kreisring von 40 und 100 mm Durchmesser. Es muss also ein Verfahren gefunden werden, welches die Massebestimmung dieses Kreisringes im unbelegten und belegten Zustand erlaubt. Dabei darf, zumindest im unbelegten Zustand, das Filter nicht zerschnitten werden.

Es bieten sich zur Lösung dieses Problems grundsätzlich zwei verschiedene Verfahren an:

- Messung der Masse mit Hilfe der Absorption einer  $\beta$ -Strahlung.
- Gravimetrische Bestimmung der Masse mit der Analysenwaage.

Nachfolgend werden beide Verfahren kurz beschrieben.

###### 4.1.2 Massebestimmung mittels Absorption einer $\beta$ -Strahlung:

###### 4.1.2.1 Theoretische Grundlage [1]:

Aus der Differenz der  $\beta$ -Strahlungsintensität der Filterdurchstrahlung im unbelegten und belegten Zustand kann die Masse des Feinstaubringes wie folgt berechnet werden:

$$m = \frac{A}{\mu l} \ln \left( \frac{I_{s1} - B}{I_{p1} - B} \right) - \frac{A}{\mu l} \ln \left( \frac{I_{s0} - B}{I_{p0} - B} \right)$$

wobei:

- $m$  = Feinstaubmasse im Feinstaubring
- $A$  = Filterfläche des Feinstaubringes (65,97 cm<sup>2</sup>)
- $\mu l$  = Massenabsorptionskoeffizient des jeweiligen Systems
- $B$  = Nullwert der Strahlung (2200)
- $I_{si}$  = Intensität Standardfilter
- $I_{pi}$  = Intensität Filter der Probe
- 1 = belegt
- 0 = unbelegt

Die so berechnete Feinstaubmasse entspricht der Hälfte des gesamten Feinstaubes, weil sich dieser ja auf die ganze Filterfläche verteilt und die Feinstaubfläche zur Grobstaubfläche ca. 1:1 ist.

Die Feinstaubkonzentration ergibt sich aus:

$$c = \frac{2m}{h \cdot 22,5}$$

- $h$  = Messteil des VC-25-Probenahmeegerätes in h
- 22,5 = Luftdurchsatz des VC-25-Probenahmeegerätes (m<sup>3</sup>/h)

Das nachfolgende Prinzipschema gibt über den praktischen Analysengang Auskunft (Diagramm 1).

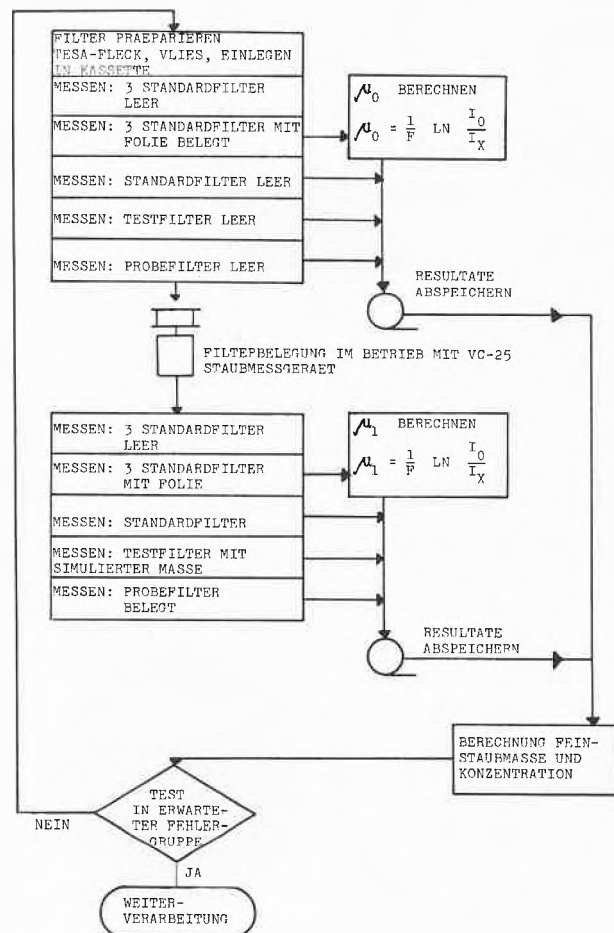


Diagramm 1: Prinzipschema Auswertung Staubmasse auf VC-25-Filtern mit  $\beta$ -Absorption

4.1.2.2 Praktische Durchführung, Prinzipschema

4.1.2.3 Fehler, Nachweisgrenze: Die untere Nachweisgrenze beträgt ca. 5 mg. Dies entspricht bei einer Probenahmedauer von 3 Stunden einer Konzentration von ~ 0,15 mg/m³. Die Reproduzierbarkeit beträgt ca. ± 2 mg.

4.1.3 Gravimetrische Massebestimmung

4.1.3.1 Theoretische Grundlage:

Dieses Verfahren bedingt eine absolute Gewichtskonstanz der verwendeten Filter. Gewogen wird die totale Filtermasse für den unbelegten Filter. Dabei muss auch der Filterdurchmesser gemessen werden, weil kleine Abweichungen desselben bei grosser Flächenmasse grosse Ungenauigkeiten zur Folge haben. Es wird nun die Masse auf die Feinstaubfilterfläche (Kreisring von 40 und 100 mm Durchmesser) zurückgerechnet:

$$m_{FSR} = \frac{m_t \cdot 65,97}{(0,5 d)^2 \cdot \pi}$$

$m_{FSR}$  = Masse des Feinstaubringes

$m_t$  = Totale Filtermasse

$d$  = Filterdurchmesser

65,97 = Fläche des Feinstaubringes (in cm²)

Ist der Filter belegt, so wird der Feinstaubring ausgestanzt und derselbe gewogen. Die Feinstaubmasse ist folglich die Differenz zwischen der Masse belegter und unbelegter Feinstaubring.

Die Feinstaubkonzentration wird wiederum gleich wie in 3.2.1 beschrieben, berechnet.

4.1.3.2 Praktische Durchführung (Prinzipschema), Diagramm 2:

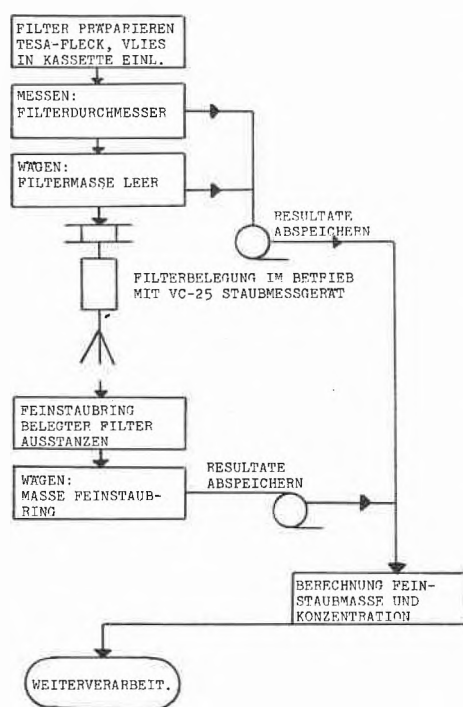


Diagramm 2: Prinzipschema Auswertung Staubmasse auf VC-25-Filtern, gravimetrisch

4.1.3.3 Fehler, Nachweisgrenze: Die untere Nachweisgrenze beträgt 2,5 mg. Dies entspricht bei einer Probenahmedauer von 3 Stunden einer Konzentration von ca. 0,08 mg/m³. Die Reproduzierbarkeit beträgt ca. 0,7 mg.

4.1.4 Gegenüberstellung der beiden Verfahren

	β-Absorption	Gravimetrie (Wägung)
geeignet für Membranfilter (Cellulose, Polystyrol etc.)	ja	nein (Masse nicht konstant) (elektrostat. Aufladung)
geeignet für Silbermembranfilter	nein (kein geeigneter Strahler)	ja
Feinstaubmasse direkt bestimmbar (flächenbezogen)	ja	nein (leer indirekt d. Extrapol.)
Filterbehandlung nötig während Massebestimmung	nein	ja (stanzen)
Für Weiteranalyse Filtermaterial/Staub trennen	ja	nein
Anzahl entnehmbare Proben für Weiteranalyse	1	3-6
Zeitaufwand für Präparation	58 Min.	16 Min.
Messung leer/belegt, Bereitstellung für Weiteranalyse (ohne Belegung!)		
Nachweisgrenze	5 mg	2,5 mg
Masse Konz. bei 3 h Probenahmedauer	0,15 mg/m³	0,08 mg/m³
Fehler (Reproduzierbarkeit)	2 mg	0,7 mg

4.1.5 Angewendetes Verfahren

Bei uns werden infolge mannigfaltiger Vorteile zur Hauptsache Silbermembranfilter verwendet. Damit ist auch klar, dass die Feinstaubmasse gravimetrisch bestimmt wird. Die Vorteile sind zur Hauptsache:

- ca. 3fach geringerer Zeitaufwand für die Präparation, Auswertung.
- effizientere Weiterbearbeitung.
- Möglichkeit der einfachen Reproduzierung einer einzigen Filterprobe.

4.2 Quarzbestimmung

4.2.1 Problemstellung: Zwei Arten von Quarzbestimmungen sind durchzuführen:

Die eine zur Weiteranalyse der Staubproben auf den Silbermembranfiltern, die andere zur Analyse von Gesteinsproben und Staubmustern.

Abb. 6: Auswertegerät zur Massebestimmung mit  $\beta$ -Absorption

Abb. 7: Stanzapparat zum Ausstanzen des Feinstaubringes

Folgende Merkmale der beiden Arten sind gegeben:

	Staub auf Silberfiltern	Gesteins- oder Staubproben
Materialbeschaffenheit	in der Regel bekannt (Ausnahme: Kieswerke)	zum grossen Teil unbekannt
Körngrösse	$\sim \leq 5 \mu$	nach Bearbeitung $\leq 50 \mu$
Menge	$\sim 5-50 \text{ mg}$	$\sim 50 \text{ mg}$ bis einige Gramm
zu erwartende Analysenstörungen (im Hinblick auf spektroskopische Methoden)	grossteils bekannt	eher unbekannt

Weiter bieten sich zur Hauptsache zwei Arten von Bestimmungsmethoden an:

Infrarotspektroskopische Bestimmung und/oder röntgendiffraktometrische Bestimmung des Quarzes. Aus hier infolge der Komplexität des Problems nicht näher erläuterten Gründen haben wir uns für die röntgendiffraktometrische Methode entschieden.

Zur qualitativen und quantitativen Überprüfung wenden wir jedoch die hier nicht weiter erläuterte infrarotspektroskopische Methode an.

Infolge Verschiedenheit der Merkmale der auf Quarz zu analysierten Stäube hat es sich als zweckmässig erwiesen, zwei verschiedene diffraktometrische Verfahren zu verwenden. Diese werden nachfolgend beschrieben.

4.2.2 Quarzbestimmung des auf Silbermembranfilter abgelagerten Feinstaubes

4.2.2.1 Theoretische Grundlage [2]:

Diese Methode basiert auf einer grundlegenden Arbeit von Leroux et al. [2], welche von uns leicht modifiziert

wurde und die Quarzbestimmung direkt auf Silberfiltern erlaubt.

Folgende Einflüsse werden dabei mitberücksichtigt:

- Einfluss des Massenschwächungskoeffizienten der Probe auf die Röntgeninterferenz
- Überlagerungen der Quarzinterferenzen durch andere Minerale
- Schichtdicke der Probebelegung auf dem Filter (hängt mit dem Massenschwächungskoeffizienten zusammen)

Ausgegangen wird von folgender mathematischer Beziehung:

$$c = \frac{G \cdot y}{W_s} \left( \frac{-R \ln T_n}{1 - T_n^R} \right)$$

Dabei ist:

- $c$  = Konzentration des Quarzes auf den Filter
- $G$  =  $W_y \cdot f(T_y)$
- $W_y$  = Masse einer Standardprobe pro Flächeneinheit
- $f(T_y)$  = Transmission des Silberreflexes der Standardprobe
- $y$  =  $\frac{I_x}{I_0}$  = Verhältnis der gemessenen Quarzintensität der Probe zur gemessenen Quarzintensität des Standards
- $W_s$  = Masse der Probe pro Flächeneinheit
- $R$  =  $\frac{\text{cosec } \theta (\text{Quarz})}{\text{cosec } \theta (\text{Silber})}$
- $\theta$  =  $\frac{1}{2} 2\theta$  = Winkel des Goniometers, bei dem ein Mineralreflex entsteht
- $T_n$  = Transmission des Silberreflexes beim entsprechenden Silberwinkel

Diese Beziehung enthält:

- Die Korrektur des Massenschwächungskoeffizienten durch Messung der Transmission des Silberreflexes (Filter-Vorder- und -Rückseite) mit  $T_n$ .
- Korrektur der Verschiedenheit des  $2\theta$ -Winkels von Silber- und Quarzreflex durch  $R$ .

- Aufzeigen von Überlagerungen von Quarz- und Silberinterferenzen durch Messung verschiedener dieser Reflexe.

Das nachfolgende Prinzipschema gibt über den praktischen Analysenablauf Auskunft.

4.2.2.2 Praktische Durchführung (Prinzipschema), Diagramm 3:

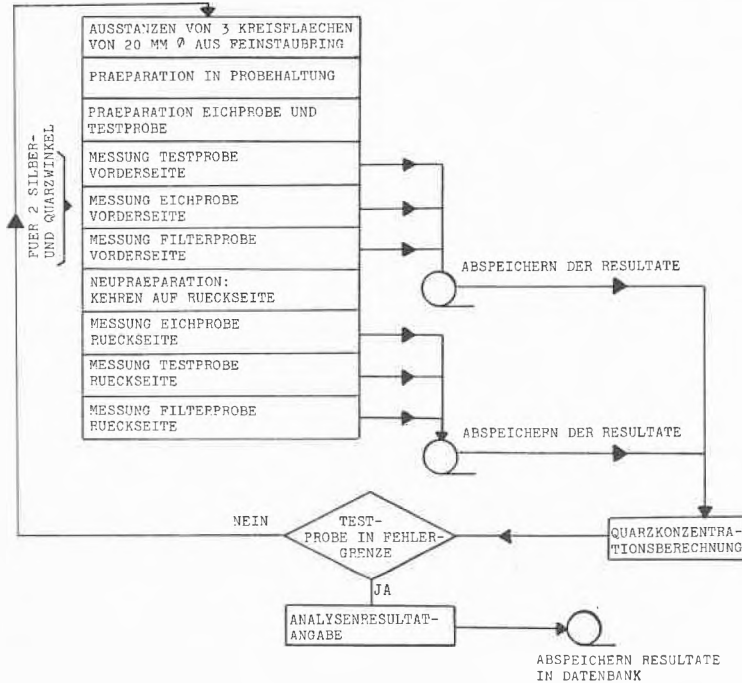


Diagramm 3: Prinzipschema röntgenografische Quarzbestimmung auf Silberfiltern



Abb. 8: Röntgendiffraktometer zur Quarzbestimmung

4.2.2.3 Fehler, Nachweisgrenze

Die von uns ermittelte Nachweisgrenze beträgt für die Kobaltstrahlung bei der empfindlichsten Quarzinterferenz 10 µg/cm².

Die Reproduzierbarkeit beträgt ± 2,5 µg/cm².

4.2.3 Quarzbestimmung von Gesteinen und Staubmustern

4.2.3.1 Theoretische Grundlagen [3]:

Das Problem hierbei besteht wiederum in der Ver-

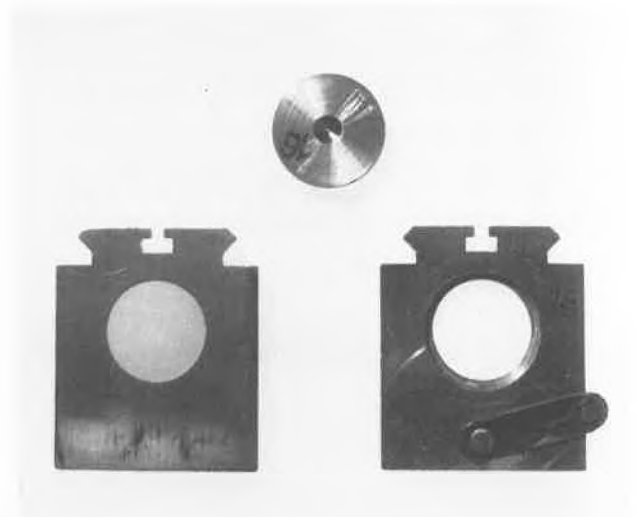


Abb. 9: Probehalterung zur direkten Messung von Staubfiltern mit Röntgendiffraktometrie, kompatibel für Probewechslerautomat

schiedenheit der Massenschwächungskoeffizienten Quarz-Probe sowie den möglichen Überlagerungen der Quarzinterferenzen durch andere Minerale.

Es gelangt ein Verfahren zur Anwendung, welches durch Verdünnung der Probe in einem Mineral bekannten Massenschwächungskoeffizienten denselben der Probe demjenigen des Verdünnungsminerals angleicht. Durch die Korrektur der Massenschwächungskoeffizienten Verdünnungsmineral zu Probesubstanz kann der reelle Quarzgehalt berechnet werden.

Die Grundgleichung ist:

$$\frac{I_x}{I_o} = \frac{X_R \cdot \mu_R}{\mu_p}$$

$I_x, I_o$ : Intensität Quarz Probe, Standard

$X_R$ : Anteil des Quarzes im Gemisch

$\mu_R$ : Massenschwächungskoeffizienten Quarz

$\mu_p$ : Massenschwächungskoeffizienten Probegemisch

Bei der Verdünnung der Probesubstanz in einem Mineral bekannten Massenschwächungskoeffizienten ergibt sich:

$$\mu_p = a \cdot \mu_G + (1 - a) \cdot \mu_V$$

oder in der Grundgleichung eingesetzt:

$$\frac{I_x}{I_o} = c_n = \frac{X_R \cdot \mu_R}{a(\mu_G - \mu_V) + \mu_V}$$

$a$ : Verdünnungsfaktor

$\mu_G$ : Massenschwächungskoeffizient Probesubstanz

Nimmt man die reziproke Beziehung:

$$\frac{1}{c_n} = a \left( \frac{\mu_G - \mu_V}{X_R \cdot \mu_R} \right) + \frac{\mu_V}{X_R \cdot \mu_R}$$

so erhält man die Gleichung einer Geraden.

Aus zwei oder mehreren experimentellen Verdünnungspunkten lässt sich mit Hilfe der linearen Regression der Achsenabschnitt  $\frac{1}{c_n}$  errechnen. Dieser entspricht dann dem reziproken Quarzgehalt der Probe, welcher

sich durch Korrektur des bekannten Massenschwächungskoeffizienten des Verdünnungsminerals auf den reellen Wert zurückrechnen lässt:

$$\frac{1}{C_R} = \frac{1}{C_n} \cdot \frac{\mu_V}{\mu_R}$$

Die einzelnen Geradenpunkte erhält man durch Vergleich der Intensitäten an einer Standardprobe, aus:

$$\frac{1}{C_x} = 1 + \frac{\mu_s}{\mu_V} \left( \frac{I_o}{I_x} - 1 \right)$$

$\frac{1}{C_x}$  muss nun auf den unverdünnten Wert zurückgerechnet werden:

$$\frac{1}{C_n} = \frac{1}{C_x} \cdot a$$

#### 4.2.3.2 Praktische Durchführung (Prinzipschema), Diagramm 4:

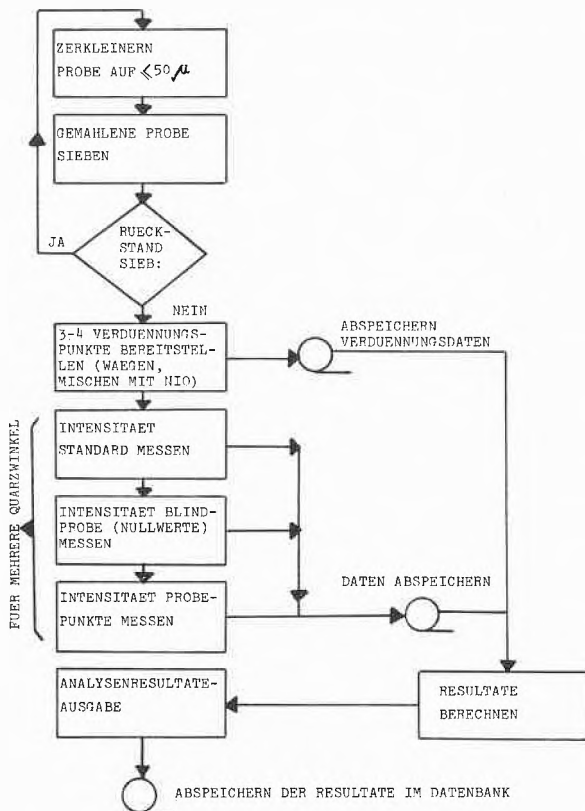


Diagramm 4: Prinzipschema röntgenografische Quarzbestimmung, Gesteinsproben, Staubmuster

#### 4.2.3.3 Fehler, Nachweisgrenze:

Die Nachweisgrenze beträgt 0,5% Quarz (für die Co-Röhre). Der aus etlichen Proben ermittelte relative Fehler beträgt  $\pm 5\%$ .

### 4.3 Asbestbestimmung

#### 4.3.1 Problemstellung:

Asbest kommt in verschiedensten Typen und in den verschiedensten Industriezweigen vor. Am meisten verwendet werden Chrysotil- und Krocidolithasbest. Die



Abb. 10: Prozessrechner für die Auswertung und Speicherung von Analysendaten

grösste Zahl der bei uns untersuchten Proben stammt aus der Eternit- sowie der Bremsbelagsindustrie.

Entsprechend der Verschiedenheit des Auftretens und des Asbesttypus stellen sich folgende, analytische Probleme:

- Asbesttypidentifikation
- Störfaktoren anderer Nebenkomponenten
- Fasergrösse

Verschiedene analytische Methoden bieten sich zur Lösung dieser Probleme an:

- chemische, gravimetrische Methoden
- Infrarotspektroskopie
- Röntgendiffraktometrie
- Faserzählung (Mikroskop)

Um das Problem der Fasergrösse, welches insbesondere bei der spektroskopischen Methode gravierend ist, zu umgehen, haben wir uns für eine chemische Methode entschieden. Obschon in Zukunft das Problem mit Faserzählung zu lösen ist, wird hier die chemische Methode beschrieben, welche seit einigen Jahren angewendet wird. Die Faserzählung erfordert noch einiges an apparativem, finanziellem, personellem und experimentellem Aufwand, bis die Methode «serienreif» ist.

#### 4.3.2 Theoretische Grundlagen:

Für die chemische Methode wird davon ausgegangen, dass der Magnesium- bzw. Eisengehalt von Chrysotil bzw. Krocidolithasbest mit 24–26% im Vergleich zu anderen Mineralen hoch ist.

Durch die Bestimmung des Magnesiumgehaltes der Probe, falls möglich der Nebenkomponenten und des reinen Asbests, kann durch einfache, algebraische Beziehung der Asbestgehalt berechnet werden:

$$y(\%) = \frac{c - a}{0.01(b - a)}$$

$$x(\%) = 100 - y$$

a: Mg-Gehalt in % des Asbestes

b: Mg-Gehalt in % der Nebenkomponenten

c: Mg-Gehalt in % der Probe

x: % Asbest

y: % Nebenkomponenten

Können bei der Probenahme die Nebenkomponenten nicht gesammelt oder beschrieben werden, so wird die Staubprobe mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie und der Infrarotspektroskopie qualitativ auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Aus früher hergestellten Vergleichsdateien kann so auf den Magnesiumgehalt bzw. Eisengehalt der Nebenkomponenten und des reinen Asbestes geschlossen werden.

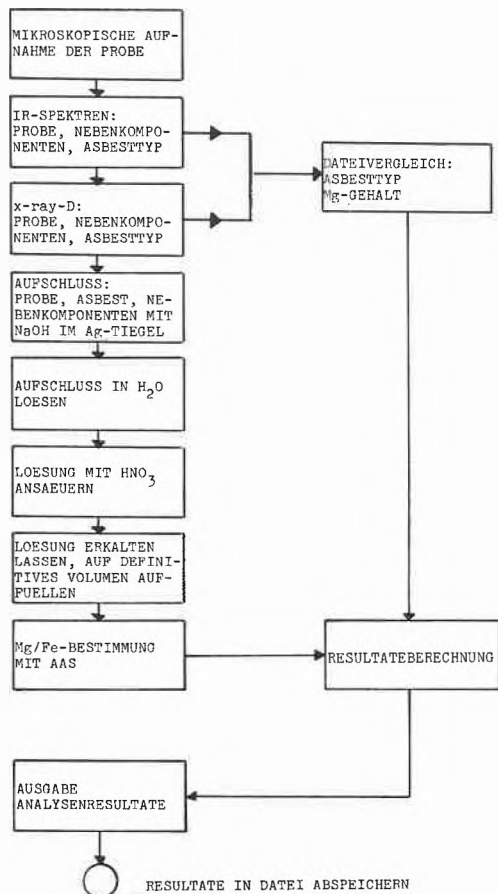


Diagramm 5: Prinzipschema gravimetrische Asbestbestimmung

Die Magnesium- bzw. Eisenbestimmung geschieht mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrofotometrie.

4.3.3 Praktische Durchführung (Prinzipschema), siehe Diagramm 5.

4.3.4 Fehler, Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze variiert mit dem Mg/Fe-Gehalt der Nebenkomponenten. Für einen Mg-Gehalt der Probe von 1%, der Nebenkomponenten von 0,5% und des reinen Asbestes von 25% beträgt die Nachweisgrenze ca. 1–2% Asbest.

Der relative Fehler liegt durchschnittlich bei ca. 5%.

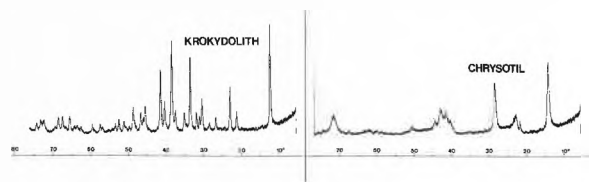


Abb. 11: Röntgendiffraktogramme Chrysotil und Krokidolith

Zusammenfassung

Eingangs werden die allgemeinen Kriterien, welche für die Sicherheit am Arbeitsplatz gelten, beschrieben. Im Zusammenhang mit dem Thema wird der Begriff des MAK-Wertes in Funktion der Bestimmungsmethode beschrieben. Da Staubmessungen nach besonders Gesichtspunkten durchgeführt werden, ist die Planung der Probenahme, die Probenahme selbst und die Auswertung der Proben sowie die Beurteilung der Messwerte von grösster Wichtigkeit. Um zu gesicherten Ergebnissen zu gelangen, ist eine aufwendige Analytik notwendig, wie das an den Beispielen Quarz und Asbest gezeigt wird. Identifizierung und Bestimmung der genannten Mineralien erfolgen röntgendiffraktometrisch und IR-spektrometrisch sowie chemisch. Es wird gezeigt, wie die Ergebnisse abgespeichert werden.

Literatur

- 1 W. Coenen: Staub-Reinhaltung Luft 33 (1973) 3.
- 2 J. Leroux et al: AHIA J. 9 (1973) 409.
- 3 U. Künzler: Staub-Reinhaltung Luft 36 (1976) 11.

## Man Monitoring in der Arbeitshygiene



HL. Küng\*, Ciba-Geigy AG

Dieser Beitrag beinhaltet eine Darstellung des Man Monitoring auf dem gesamten Gebiet der Arbeitshygiene, mit besonderer Berücksichtigung der arbeitsmedizinischen Belange, aber mit Schwergewicht bezüglich der Darstellung der arbeitstoxikologischen Risiken in der chemischen Industrie.

Man Monitoring ist ein *Erfassungssystem für Risikofaktoren am Arbeitsplatz* (Tabelle 1). Es beschränkt sich nicht nur auf Schädigungsmöglichkeiten durch chemische Einflüsse, sondern umfasst drei Gruppen von Noxen, nämlich physikalische, mikrobiologische und chemische.

Am bekanntesten sind arbeitsbedingte *Schädigungen durch Lärm*, die heute bei den Berufskrankheiten, welche an und für sich gesamthaft gesehen weltweit abnehmen, an erster Stelle stehen. Deshalb wird speziell auf diesem Gebiet das Man Monitoring eingesetzt. Dosimetrie am Mann selber, verbunden mit Messungen an den Lärmquellen, Audiometrie, d. h. quanti-

\* Dr. med. HL. Küng, Arbeitsmedizin, Ciba-Geigy AG, Postfach, CH-4002 Basel

tative und qualitative Feststellung der Hörleistung und medizinische Abklärung, gestatten, präventiv Gehörschäden zu verhüten. Ebenso bekannt ist das Überwachungssystem beim Arbeiten mit *ionisierenden Strahlen*, verbunden mit Photodosimetrie am Mann sowie Aktivitätsmessungen und gezielte medizinische Untersuchungen mit Differenzierung der Leucocytenkernkonfiguration. Aber auch Exposition gegenüber *Vibrationen, Hitze, Kälte* oder *Feuchtigkeit* werden nach diesem System erfasst, ebenso wie *atoxische oder inerte Stäube*. Bestimmungen der Staubmenge pro Flächeneinheit und mikroskopische Staubbildung bezüglich der Beschaffenheit, z. B. Kristallform und Grösse bei Asbeststaub, vervollständigen dieses Man Monitoring.

Weniger bekannt ist das Man Monitoring beim Arbeiten mit *Mikroorganismen*. Aber es dient dem gleichen Zweck, nämlich der Sicherheit am Arbeitsplatz durch Verhinderung von Infektionen und nachfolgenden Erkrankungen.

Und nun zum eigentlichen Thema, zum Schutz des *Chemieexponierten*. Im Prinzip geht es hier um toxikologische Probleme, und zwar im speziellen um arbeitstoxikologische.

Für einen Basler wäre es unverzeihlich, toxikologische Probleme zu behandeln, ohne *Paracelsus* zu zitieren. Sein bürgerlicher Name war Theophrastus Bombastus von Hohenheim, gebürtig von Einsiedeln. Er wurde Stadtarzt und Dozent an der Universität Basel in den Jahren 1527 und 1528, und von ihm stammt schliesslich der noch heute gültige Lehrsatz:

«Alle Dinge sind Gift und nichts ist ohne Gift. Allein die Dosis macht, dass ein Ding kein Gift ist.»

*Toxikologie* war ursprünglich die ureigene Domäne der Ärzte und Giftmischer und ist, wie auch andere spezi-

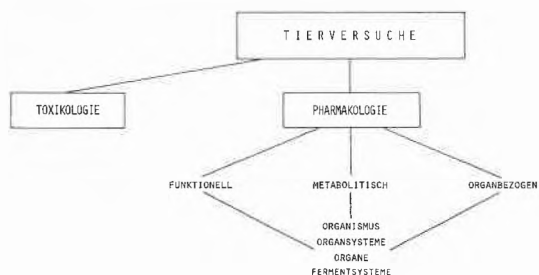
Tabelle 1: Man Monitoring

Noxen	Messung und Registrierung am Arbeitsplatz bzw. am Menschen	Nachweis eines Effektes im Organismus	Medizinische Untersuchung
<i>Physikalische</i>			
Vibrationen	Frequenz-Dosimeter	Resonanzmessung	Orthopäd. klinische Untersuchung
Lärm	Schalldruck-Dosimeter	Audiometrie	ORL-Untersuchung
ionis. Strahlung	Strahlen-Dosimeter	Aktivitätsmessung, Ausscheidungsverhalten	klinische Untersuchung, Kerndifferenzierung der Leucocyten
Kälte	Thermograph	Temperaturmessung	klinische Untersuchung
Hitze	Thermograph	Temperatur-, Wasserhaushalt- und Elektrolytbestimmung	klinische Untersuchung
Feuchtigkeit	Hygrograph	Temperaturmessung	klinische Untersuchung
Stäube, nicht toxisch	Coniometer	Atemfunktionsmessung	klinische und Röntgen-Untersuchung
<i>Microorganismen</i>			
Viren, Bakterien, Pilze	Sterilitätsprüfung	mikroskopisch oder kulturell	klinische und immunobiologische Untersuchung
<i>Chemische</i>			
Gase, Stäube, Dämpfe	Sampling und quantitative Analyse	Rückstands- und Metabolitenanalysen Ausscheidungsverhalten	Exkretions-, Ferment-, Blut- und klinische Untersuchung

fisch medizinische Disziplinen, wie z. B. die Ergonomie, zum Tummelplatz zum Teil wohlmeinender, zum Teil ehrsüchtiger medizinischer Laien und skrupelloser extremer Politiker geworden, kombiniert mit der weltweiten Forderung von seiten der Behörden, zusammen mit einer eskalierenden Arbeits- und Umweltgesetzgebung.

Wie werden nun *arbeitstoxikologische Risiken* beurteilt? Dazu stehen Resultate aus Tierversuchen, aber auch Beobachtungen am Menschen zur Verfügung. Tierversuche liefern uns zwei Parameter zur Beurteilung der biologischen Wirkung von Chemikalien:

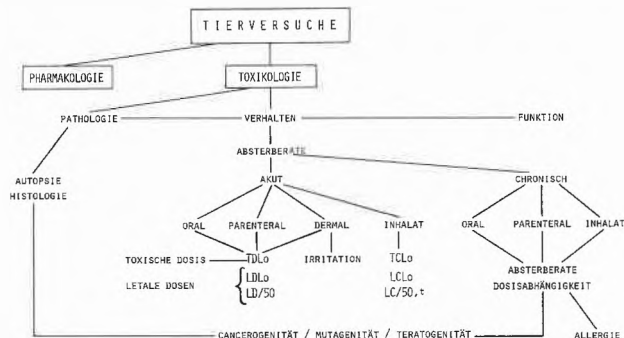
Tabelle 2: Pharmakologische Befunde



*Pharmakologische Befunde* (Tabelle 2), die Auskunft geben über die Beeinflussung von Funktion, Stoffwechsel, Wirkung auf die Organe und Fermentsysteme, und

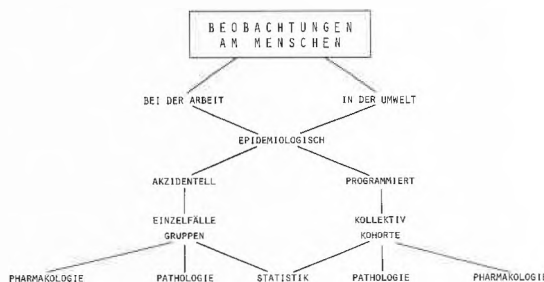
*Toxikologische Befunde* (Tabelle 3) bezüglich Pathologie und Verhalten. In erster Linie interessieren die Absterberaten sowohl im akuten als auch im chronischen Test bei verschiedener Applikationsform: oral, parenteral, dermal und per inhalationem. Die Resultate aus chronischen Versuchen und pathologischen Befunden, autopsisch und histologisch, gestatten Rückschlüsse in bezug auf Cancerogenität, Mutagenität und Teratogenität bei den betreffenden Tierspecies. Der chronische Versuch gestattet ausserdem, Stoffe auf Sensibilisierung zu prüfen.

Tabelle 3: Toxikologische Befunde



*Beobachtungen am Menschen* (Tabelle 4) oder sogenannte epidemiologische Studien, auch Feldversuche genannt, sind möglich sowohl bei einem Arbeits- als auch bei einem Umweltskollektiv. Sie ergeben Resultate aus Zwischenfällen, können aber auch prospektiv geplant werden und erfassen Einzelfälle sowie Kollektive.

Tabelle 4: Beobachtungen am Menschen



Sie vermitteln pharmakologische und pathologische Befunde und gestatten statistische Auswertung und Interpretation.

Zu berücksichtigen sind aber ausserdem die *physikalisch-chemischen Daten* des betreffenden Chemikali-ums, die mögliche Handhabung, das organisatorische Vorgehen und die technischen Gegebenheiten.

Eine hohe orale Toxizität im Tierversuch bei einem festen, nicht volatilen Stoff mit niedrigem Dampfdruck bedeutet kein hohes arbeitstoxikologisches Risiko, speziell dann nicht, wenn das Produkt geschlossen gehandhabt wird. Umgekehrt kann ein sehr volatiler, fester Körper, welcher bei Normaltemperatur sublimiert oder stark stäubt, ein sehr hohes arbeitstoxikologisches Risiko bedeuten, vor allem dann, wenn er offen gehandhabt wird. Massgebend für diese Beurteilung ist nicht in erster Linie ein hohes Letalitäts-, sondern ein hohes Morbiditätsrisiko, d.h. praktisch ausgedrückt: Wir wollen nicht wissen, wann die Hälfte der Exponierten stirbt nach oraler Aufnahme eines Produktes, sondern uns interessiert zu erfahren, bei welchen Arbeitsplatzkonzentrationen Belästigungen, Beschwerden oder gar Erkrankungen auftreten.

Dabei müssen wir uns folgender Tatsache bewusst sein: Seit 1895 verfügen wir über *retrospektive epidemiologische Erfahrungen* im Zusammenhang mit verschiedenen Chemikalien, z.B. das Auftreten von Blasencarcinomen im Kontakt mit bestimmten primär aromatischen Aminen [1-6]. Die daraus resultierende Erkenntnis hatte zur Folge, dass in zunehmendem Masse die Chemieexponierten vor Kontakt mit Chemikalien und vor der Inkorporation solcher geschützt werden. Das hat jetzt bereits schon dazu geführt – und wird in vermehrtem Masse in der Zukunft der Fall sein –, dass wir keine epidemiologischen Erfahrungen mehr machen werden. Wir sind deshalb weitgehend auf *Tierversuche* angewiesen. Diese sind in der letzten Zeit in bezug auf Methodik einer kritischen Betrachtung unterzogen und auf eine völlig neue Basis gestellt worden, so dass es tatsächlich möglich ist, aus Tierversuchen Schlussfolgerungen für den Menschen zu ziehen. So wird heute nicht nur die Dosis letalis 50 bei oraler Aufnahme bestimmt, sondern vor allem das Verhalten der Tiere bei Hautapplikation oder bei Inhalation über bestimmte Zeitnormen.

«Lifetime»-Versuche mit verschiedenen Tierspecies gestatten sogar, unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors, den «No-effect-level» für Arbeitnehmer im Umgang mit Cancerogenen zu ermitteln. Denn es dürfte heute feststehen, dass das Dosis-Wirkungs-Abhängigkeitsprinzip auch für Cancerogene seine Gültigkeit hat und es möglich ist, maximale Arbeitsplatzkonzentrationen für Cancerogene zu ermitteln, die sicheres Arbeiten gestatten.

Ganz allgemein sind maximale Arbeitsplatzkonzentrationen Werte, die in unserem Land von der SUVA festgelegt und auch kontrolliert werden. Sie werden erarbeitet epidemiologisch durch den Vergleich von am Arbeitsplatz auftretenden Konzentrationen mit der Häufigkeit entsprechender Gesundheitsschäden. Solche Vergleiche zwischen analytischen und medizinischen Daten können die Richtigkeit von MAK-Werten bestätigen oder zu neuen Erkenntnissen führen, ausserdem durch Tierversuche sowie durch Analogieschlüsse und aufgrund anderer theoretischer Überlegungen. Sie werden laufend neuen Erkenntnissen angepasst, deshalb ist eine jährliche Revision vorgesehen. Es kommt ihnen Gesetzescharakter zu. Eine Kommission der Schweizerischen Gesellschaft für Arbeitsmedizin, Arbeitshygiene und Arbeitssicherheit hat eine diesbezüglich beratende Funktion [7, 8].

Diese MAK-Werte dürfen nicht überschritten werden. Es ist nur Experten mit entsprechender Qualifikation gestattet, kurzfristige Expositionen oberhalb des MAK-Wertes zuzulassen, wobei diese Zeit und Konzentration der Kompensationsphase errechnen müssen. Da aber diese MAK-Werte in bezug auf ihre Aussage nicht voll und ganz befriedigen, sind wir dazu übergegangen, das Man Monitoring auch für Chemikalien-exponierte einzusetzen.

Nun genügt es aber nicht, nur die tatsächlichen *Expositionskonzentrationen* zu messen. Es ist notwendig, quantitativ und qualitativ zu bestimmen, was mit den durch den Körper aufgenommenen Chemikalien geschieht, ob sie unverändert im Organismus gespeichert oder wieder zur Ausscheidung kommen, ob sie metabolisieren und als *Metaboliten* resorbiert oder ausgeschieden werden, ob diese Ausscheidung über die Atmung erfolgt oder über Exkremente und Urin und ob – und das ist Sache der *medizinischen Untersuchung* – durch diese Inkorporation pathologische Veränderungen im Organismus ausgelöst werden.

Ein einfaches Beispiel mag das illustrieren: Benzol kann sowohl durch die Haut als auch durch Mund und Nase in unseren Organismus gelangen, wobei ein Teil über die Lungen unverändert wieder abgeatmet wird, ein weiterer Teil wird durch das Fettgewebe und das Knochenmark resorbiert und ca. 50% werden unter anderem zu Phenol metabolisiert und über die Nieren mit dem Urin ausgeschieden [9].

Diese Methode gestattet uns nun ausserdem, diejenige Arbeitsplatzkonzentration festzustellen, die tatsächlich bei den Betroffenen nicht zu pathologischen Verände-

rungen führt. Dass diese Methode wesentlich mehr gibt als die besten ausgelegten Tierversuche, dürfte jedermann einleuchten.

Welches sind nun die Chemikalien, die ein *hohes arbeitstoxikologisches Risiko* mit sich bringen, bei denen sich das Man Monitoring empfiehlt?

Zur Aufzählung möchte ich ein biologisches bzw. medizinisches Ordnungsprinzip verwenden und nicht ein chemisches, und zwar möchte ich die Gruppeneinteilung benützen, welche auch die SUVA gemäss der Bundesrätlichen Verordnung zur Verhütung von Berufskrankheiten [10, 11] den gesetzlich vorgeschriebenen Kontrolluntersuchungen der Chemieexponierten zugrunde legt.

Die erste Gruppe betrifft die *Schwermetalle*. Und hier sind es immer noch Blei und Quecksilber, die mit hohem arbeitstoxikologischem Risiko verbunden sind. In erster Linie führen diese Schwermetalle bei Inkorporation zu Schädigungen des Verdauungssystems, der Nieren, des zentralen und peripheren Nervensystems und des blutbildenden Knochenmarks.

An zweiter Stelle stehen die *Fermentgifte* mit den Cholinesteraseblockern, Phosphorsäureestern und Carbamaten, die zu einer Autointoxikation durch nicht mehr abgebautes körpereigenes Acetylcholin führen, also zu lebensbedrohlichen Schädigungen im gesamten Nervensystem. Ausserdem sind es Cytochrom-C-Blocker, Blausäure und ihre Verbindungen, welche am Herzmuskel die innere Atmung blockieren.

Unter den *Blutnoxen* in der dritten Gruppe sind es in erster Linie Cumarinderivate, welche die Gerinnung des Blutes hemmen, und Amino- und Nitroverbindungen, welche zu Methämoglobinämie führen und zur Verdrängung des Sauerstoffs in sämtlichen Körpergeweben.

Als *Lungenreizstoffe*, in der vierten Gruppe angeführt, kommen in Frage: Phosgen, Phosphoroxchlorid, Halogene, Nitrose Gase, Schwefeldioxid, um nur die wichtigsten zu nennen. Die Symptomatologie dieser Intoxikationen verläuft biphasisch. Unmittelbar nach oder bereits während des Zwischenfalles treten Reizerscheinungen im Atemsystem auf, Husten, gelegentlich mit Erbrechen, verbunden mit Atemnot, selten mit Atemstillstand, als Reaktion auf die inhalierten Reizgase; in der Regel nur kurzfristig, gefolgt von einem beschwerdefreien Intervall. Dann aber später, nach einer Latenzperiode von 8 bis 20 Stunden, kommt es zu einem lebensbedrohlichen Lungenödem. Da häufig vom Betroffenen selber und seiner unmittelbaren Umgebung wegen der anfänglich nur unbedeutenden Beschwerden und kurzdauernden Störungen nicht daran gedacht wird, dass es zu einem tardiven Lungenödem kommen könnte, werden solche Fälle bagatellisiert oder dissimuliert, und deshalb kommt es auch heute noch immer zu schweren irreversiblen Schäden, ja sogar zu Todesfällen nach Inhalations-Intoxikationen mit Lungenreizstoffen [12].

Die *organischen Lösungsmittel*, hier in der fünften Gruppe, haben biologisch betrachtet eine gemeinsame Eigenschaft. Sie werden vom menschlichen Organismus aufgenommen, sowohl infolge Resorption durch die Haut als auch durch Inhalation durch Mund und Nase. Organische Lösungsmittel sind chemische Flüssigkeiten, die die Eigenschaft haben – im Gegensatz zu Wasser, Lipoide, Fette und Öle in Lösung zu bringen. Und diese Eigenschaften sind es nun, die auf unseren Organismus, der zumindest zu einem Teil – und zwar zu einem biologisch sehr bedeutungsvollen und lebenswichtigen – aus Lipoiden und Fetten aufgebaut ist, schädigende Wirkung ausüben. Durch chemisch-physikalische Veränderungen dieser Gewebe im physiologisch-anatomisch-histologischen Gefüge führen sie sowohl zu reversibler als auch zu irreversibler Hemmung oder Blockierung der lebensnotwendigen Abläufe im Organismus. Dabei kann es dann sekundär zu einer Reaktion des betreffenden Zellgefüges kommen, mit vollwertiger funktionstauglicher Wiederherstellung des betroffenen Gewebes, wenn solches zerstört worden ist. Leider aber kann diese Reaktion auch ganz ausbleiben oder aber zu nicht funktionstauglichem Bindegewebe, sogenanntem Narbengewebe, oder zu Fibrosen führen, gelegentlich mit weit über das Ziel hinausschiessenden Neubildungen. Im Vordergrund, vor allem bei den akut verlaufenden Intoxikationen, stehen die meistens äusserst spektakulär und dramatisch verlaufenden Schädigungen von zentralem und/oder peripherem Nervensystem. Praktisch allen organischen Lösungsmitteln kommt narkotische Wirkung zu. Bei chronischer Exposition Dosen gegenüber, die zu keinen akuten Erscheinungen führen, kommt es zu Schädigungen von Leber, Nieren, aber auch Atem- und Verdauungssystem [13].

*Nephrotoxica*, in der sechsten Gruppe, sind Chemikalien, die im speziellen auf die Nieren toxisch wirken. Diesbezüglich bekannt sind die Phenole und Kresole. In der siebten Gruppe stehen Nitroglykol und Nitroglycerin, die zu *Gefäss-Schäden* führen können. Ihre diesbezügliche Wirkung wird in entsprechender Dosierung bei der therapeutischen Behandlung von Gefässverengungen, vor allem im Koronarsystem des Herzens, benützt.

Die achte Gruppe umfasst die *Cancerogene*. Da diese heute weltweit unter Beschuss stehen und geradezu eine Cancerophobie, ja sogar Cancerohysterie ausgelöst haben, gestatte ich mir, etwas eingehender auf diese Gruppe einzugehen. Cancerogene sind Chemikalien, bei denen der Nachweis erbracht wurde, dass sie mit der Entstehung von bösartigen Neubildungen beim Menschen in einem Zusammenhang stehen. Aber was sind überhaupt bösartige Neubildungen? Sie stehen an zweiter Stelle sämtlicher Todesursachen [14]. An erster Stelle stehen die Herz-Kreislauf-Erkrankungen. 20% aller Menschen sterben an bösartigen Neubildungen, d.h. also jeder Fünfte. Warum das? Wir müssen unterscheiden zwischen der Eigenschaft, an

einem Carcinom zu erkranken – jeder Fünfte – und den Ursachen, die für die Zellmutationen verantwortlich sein könnten. Denn diese Zellmutationen, d.h. verändertes Zellverhalten, und zwar gestörte Zellteilung, ist es nämlich, welche zu Carcinombildung führt.

Erstens besitzen offenbar vier von fünf Menschen die Eigenschaft, das Entstehen von Carcinomen zu verhindern. Dafür könnte ein *genetisch geprägtes, immunobiologisches Verhalten* verantwortlich sein, welches beginnende Mutationen korrigiert oder remutiert. Jeder Fünfte würde somit ein diesbezügliches *immunobiologisches Fehlverhalten* aufzeigen. Ausserdem steht fest, dass bösartige Neubildungen eine *Alterskrankheit* sind, und dass offenbar mit zunehmendem Alter dieses immunobiologische Verhalten an Wirksamkeit abnimmt. Zweitens dürften Ursachen vorhanden sein, welche diese Zellmutationen auslösen. Dafür werden heute sowohl *physikalische* als auch *chemische* Noxen verantwortlich gemacht.

*Physikalisch* kommen in Frage: mechanische Dauerreize, Ultraviolet- und ionisierende Strahlung. Als *chemische* Noxen werden angeschuldigt:

- Nitrosierbare Amine
- Chemikalien mit alkylierendem Effekt
- bestimmte primär aromatische Amine

Ausserdem kommen auch *Virusinfektionen* im Sinne physikalisch-chemischer Einwirkung in Frage.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, dass auch für die Cancerogene das Dosis-Wirkungs-Abhängigkeitsprinzip gilt, und dass die Forderung auf einen Nullwert für Cancerogene irreal und sinnlos ist, was bestätigt wird zum Beispiel in Deutschland durch die Einführung von technischen Richtkonzentrationen (TRK) für bestimmte Stoffe, die nicht mehr in der MAK-Liste stehen, sondern als Cancerogene ohne MAK-Wert in Speziallisten geführt werden [15]. Es wäre vollkommen falsch, solche Chemikalien aus der Chemie zu bannen und ihren Einsatz zu verbieten. Denn mit den heutigen technologischen Mitteln ist es möglich, sich gegen alle schädigenden Effekte zu schützen. Das ist lediglich eine Frage des Aufwandes bzw. der Kosten. Und nur dann, wenn wir nicht in der Lage sind, diese Kosten aufzubringen, muss auf den Einsatz dieser Chemikalien verzichtet werden.

Dass das Man Monitoring hier eine der wertvollsten Hilfen zum Schutz von Gesundheit und Leben ist, bedarf wohl keiner weiteren Begründung.

#### *Zusammenfassung*

Man Monitoring wird nicht nur bei Chemieexponierten, sondern überall dort eingesetzt, wo eine Schädigung am Arbeitsplatz möglich ist, auch durch physikalische Noxen und Expositionen Microorganismen gegenüber. Dabei genügt es nicht, diese Noxen am Mann zu quantifizieren, folgen muss eine Erfassung der biologischen bzw. biochemischen Reaktionen des betreffenden

Individuums bezüglich Inkorporation, Speicherung, Ausscheidung und Metabolisierung sowie eine medizinisch-klinische und medizinisch-labortechnische Abklärung. Nur so ist sinnvolle präventive Arbeitsmedizin möglich. An Beispielen, geordnet nach Gruppen gemäss der Bundesrätlichen Verordnung zur Verhütung von Berufskrankheiten, werden die häufigsten arbeitstoxikologischen Risiken aufgezeigt.

### Abstracts

Man monitoring is used not only in people exposed to chemicals, but also everywhere where the working environment may prove harmful, including for example exposure to physical noxae and micro-organisms. In doing so it is not sufficient to quantify these noxae externally: the person affected must undergo examination of biological and biochemical reactions in respect of absorption, storage, elimination and metabolic breakdown, plus clinical and laboratory investigations. This is the only possible way of practising useful preventive occupational medicine. The commonest occupational toxicological hazards are illustrated by means of examples, arranged in accordance with the Swiss Federal Council's ordinance on the prevention of occupational diseases.

### Literatur

- 1 L. Rehn: Arch. klin. Chir. 50 (1895) 588.
- 2 S.G. Leuenberger: Beiträge zur klinischen Chirurgie 80 (1912) 208.
- 3 A. Müller: Zeitschrift für urolog. Chir. 36 (1933) 202.
- 4 A. Müller: Helvetica chirurgica data 18 (1951) 1.
- 5 F. Uebelin und A. Pletscher: Schweiz. Med. Wochenschr. 84 (1954) 917.
- 6 H. Weickardt: Berufskrebs, E. Gross (1967) 165.
- 7 H. Schlegel: SUVA Merkblatt 14 (1975).
- 8 SUVA: Form. 1903, Zulässige Werte am Arbeitsplatz (1976ff.).
- 9 W. Forth, D. Henschler und W. Rummel: Pharmakologie und Toxikologie, Bibliogr. Institut (1975) 578.
- 10 Schweizer Bundesrat: Verordnung über die Verhütung von Berufskrankheiten, 23.12.1960.
- 11 SUVA: Form. 2120, Untersuchungsschlüssel (1978).
- 12 H.L. Küng, H. Walter und R. Blattner: Pneumologie 150 (1974) 191.
- 13 H.L. Küng: MEDICHEM (1972).
- 14 Eidg. Statist. Amt.: Bericht über das Jahr 1977 (1978).
- 15 Deutsche Forschungsgemeinschaft, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung XIV (1978) 40-42.

## Umweltfreundliche Bleirückgewinnung an der ETH Zürich entwickelt

Ein neues energiesparendes Verfahren zur Bleirückgewinnung aus Akkumulatoren mit umweltschonendem geschlossenem Kreisprozess und wiederverwertbaren Endprodukten konnten Dr. Andreas Gäumann und seine Mitarbeiter an der Abteilung für industrielle Forschung (AFIF) des Institutes für technische Physik der ETH Zürich entwickeln. Es könnte die heutigen Hüttenprozesse mit Temperaturen bis 1200 °C und giftigen Abgasen (Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid) ersetzen. Bisherige Versuche waren am Lösungsmittel für die äusserst schwerlöslichen Bleiverbindungen in den Akkus gescheitert. Die gefundene Lösung wirkt verblüffend einfach – Zucker hinzufügen.

In warmer Natronlauge lösen sich nur wenige Gramm Bleioxid, Bleidioxid und Bleisulfat pro Liter, aber bis 500 Gramm pro Liter, sobald die Lauge mit gewöhnlichem Zucker versetzt wird, der als mehrwertiger Alkohol mit den Bleiionen Komplexe bildet.

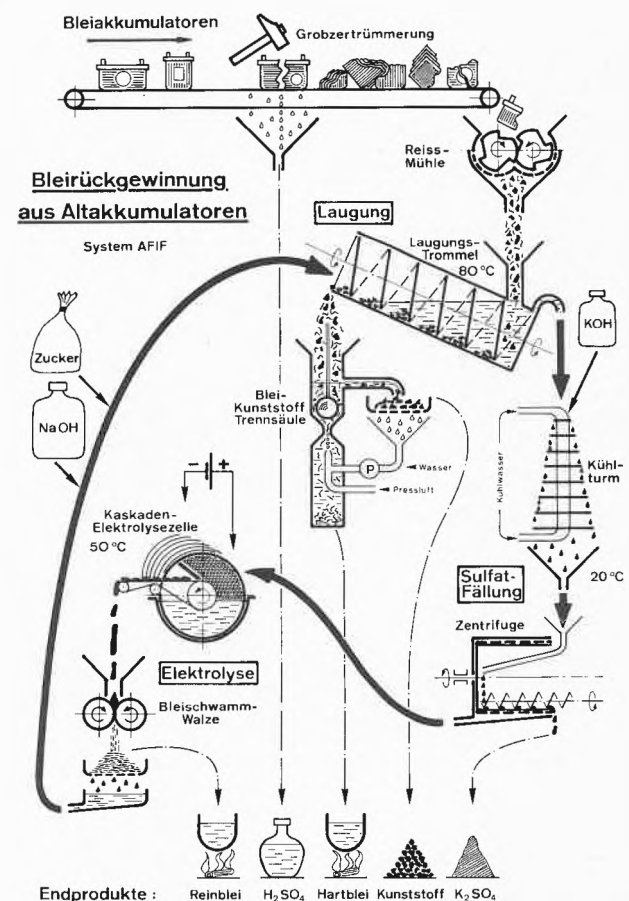
### Eine dreistufige Anlage und vierfache Zimmertemperatur

Warme Natron-Zucker-Lauge, mit 80 °C der wärmste Teil in der dreistufigen Anlage, löst in einer Laugungstrommel die Bleiverbindungen aus dem festen Blei-Kunststoffschrott, fliesst damit in einen Kühlturm, wo der wertvolle Dünger Kalisulfat ausgefällt wird und weiter in die dritte Stufe, wo sich das gelöste Blei in einer Elektrolysezelle an drehenden Elektroden als weicher Bleischwamm abscheidet. Nach dem Abkratzen presst ihn eine Walze zu reinen Bleiplättchen und die Lauge, die ihm anhaftete, kehrt in die Laugungstrommel zurück.

Den sauberen Blei- und Kunststoffschrott aus der Laugungstrommel trennt eine von der AFIF entwickelte Trennsäule in eine Blei- und Kunststofffraktion. Das AFIF-Verfahren läuft zur Zeit unter Laborbedingungen; als nächstes müssten grössere Modelle für Industrieanlagen entwickelt werden.

50% der Weltbleiproduktion enden in Bleiakкумуляtoren. Um die natürlichen Bleivorkommen zu schonen und um die Umwelt nicht mit Abfallblei zu belasten, müssen die alten Akkus wiederverwertet werden. Allein in der Region Zürich fallen täglich 10 Tonnen alte Autobatterien an, die 7 Tonnen Blei enthalten.

PKL



# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Wintertagung und Generalversammlung 1979

Generalversammlung und Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes werden voraussichtlich Ende Januar oder im Laufe des Monats Februar 1979 stattfinden und den Themen

### Lebensmittelchemie und Lebensmitteltechnologie

gewidmet sein. Ort und Zeitpunkt dieser Veranstaltung konnten leider noch nicht definitiv bestimmt werden. Das vollständige Programm wird in der Januarnummer der CHIMIA publiziert. Ausserdem erhalten die Mitglieder des SchV eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte.

### Neue Mitglieder

*Corbat Peter*, Dipl. Ing. Chem. HTL, Weid 506a, 4336 Kaisten  
*Gysel Daniel*, Dipl. Ing. Chem. HTL, Sternbergstrasse 8, 4053 Basel

*Hutter Urs*, Dipl. Ing. Chem. HTL, Gozenbergstrasse 19, 9202 Gossau

*Wartenweiler Paul*, Dipl. Ing. Chemiker HTL, Nachdiplomstudium Kunststoff-Technik an der HTL Brugg-Windisch, Mönthalstrasse 38A, 5236 Remigen

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

## Chronik

### Schweizerische Chemische Gesellschaft

#### Herbstversammlung am 20. und 21. Oktober 1978 in Bern

Die Versammlung fand dieses Jahr nicht – wie bisher üblich – im Rahmen der Herbstversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft (Brig) statt, sondern im neuen Chemiegebäude der Universität der zentral gelegenen Bundeshauptstadt. Die wissenschaftlichen Mitteilungen, insgesamt 98, wurden Freitagnachmittag und Samstagvormittag in fünf parallel laufenden Sektionen vorgetragen. Der Vortrag des Werner-Preisträgers 1978, *D. Walz* («Änderung der Lipidaggregation in Vesikelmembranen durch Valinomycin-Lipid-Wechselwirkung») sowie die Vorträge der beiden Preisträger 1978 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, *H. Heimgartner* («3-Amino-2H-azirine, Moleküle mit vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten») und *U. Burger* («Valenzisomere aromatische Systeme. Synthesen und induzierte Umlagerungen») werden im Frühjahr 1979 in der CHIMIA publiziert werden.

Die Geschäftssitzung unter Vorsitz des derzeitigen Präsidenten, *Dr. J. Rutschmann*, fand zu Beginn des Samstagvormittags statt. Es wurde mitgeteilt, dass der Vorstand Herrn Prof. emeritus *T. Nozoe*, Tokio, zum Ehrenmitglied der Gesellschaft ernannt hat. Die Frühjahrsversammlung 1979 soll Freitag, 30. März 1979 in Zürich stattfinden. Der wissenschaftliche Teil wird dem Thema «Ionophore und Ionentransport durch Membranen» gelten.

### Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie Basel

#### 26. Hauptversammlung vom 6.10.1978 in Brig

Die Jahreshauptversammlung findet als «Fachsitzung» im Rahmen der 158. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft statt. Der wissenschaftliche Teil unserer «Fachsitzung» wird gemeinsam mit der Schweizerischen Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie (SGAAC) veranstaltet, wobei das Vortragsprogramm vom Koordinationsausschuss der beiden Gesellschaften zusammengestellt wurde.

*Dr. Y. Siegwart* von der SGAAC und Mitglied des Koordinationsausschusses würdigt in seiner Begrüssung die gute Zusammenarbeit der beiden Gesellschaften und übernimmt dann die Leitung des ersten Teils der Vortragsveranstaltung. Die von Vertretern der beiden Gesellschaften gebotenen Beiträge vermitteln einen Eindruck von der thematisch und methodisch breit gestreuten Tätigkeit der Mitglieder und behandeln die folgenden Themen:

1. *H. U. Buser*, Schweizerhalle: «Kapillar-Gas-Chromatographie (on-column Injektion) auf der Basis der Kapseltechnik und quantitative Aspekte». Entwicklung, Prinzip und Vorteile der Kapillarsäulentechnik werden dargestellt, um dann auf die speziellen Probleme der Probenaufgabentechnik einzugehen. Die Nachteile der bisherigen Einspritztechnik mit anschliessendem Splitting usw. können durch die von *H. U. Buser* für Kapillarsäulen entwickelte Kapseltechnik weitgehend überwunden werden, wobei sich eine Reihe zusätzlicher Vorteile ergeben: Es wird weder Strömungsteilung noch Einspritzseptum benötigt, die Probenaufgabe erfolgt Totvolumenfrei, nichtverdampfbare Rückstände bleiben in der Kapsel, belasten nicht die Säule und können zurückgewonnen werden. Festsubstanzen, Flüssigkeiten und Lösungen können gleichermaßen verarbeitet werden. Die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit von Substanzaufgabe, Retentionszeit und Form des Substanzpeaks lässt eine bessere quantitative Auswertung der Chromatogramme zu. Die Probleme bei der Kapselfüllung, Einführung und Kapselöffnung werden ausführlich dargelegt.

2. *U. Amsler* und *H. Brandenberger*, Zürich: «Spuren- und Schnell-Analyse von Dithiocarbamaten durch Gaschromatographie mit massenspezifischer Detektion». Die klassische Methode zur Bestimmung der Dithiocarbamate, die als Pharmaka und Fungizide Verwendung finden, beruht auf der Abspaltung von Schwefelkohlenstoff aus biologischen Flüssigkeiten durch Säurezugabe und iodometrische Oxidation der nach Absorption in methanolischer Kalilauge gebildeten Xanthogenate. Bei der neu vorgestellten Arbeitstechnik wird der in einem verschlossenen Serumfläschchen nach Säurezugabe entwickelte Schwefelkohlenstoff mit einer Gasspritze aufgenommen (head-space) und gaschromatographisch von Begleitkomponenten abgetrennt. Die Identifikation und Ausmessung des  $CS_2$ -Peaks erfolgt mit Hilfe eines massenspezifischen Detektors (Massenfragmentographie). Die Empfindlichkeit der Methode, die wenige Pikogramm zu erfassen gestattet, wird an Beispielen demonstriert. Weiter werden die im Massendetektor zur Anwendung kommenden Ionisationsarten wie Elektronenstoss- und Chemische-Ionisation miteinander verglichen, und die Leistungsfähigkeit der bei chemischer Ionisation mit  $N_2O$ ,  $CH_3$ ,  $SF_5$  möglichen Negativionenmassenspektrometrie aufgezeigt. Abschliessend wird die Einsatzmöglichkeit neuer Photoionisationsdetektoren zur  $CS_2$ -Bestimmung diskutiert.

3. *K. H. Schellenberg* und *W. Simon*, Zürich: «Auftrennung ionischer Verbindungen durch Flüssigchromatographie mit neutralen Liganden». Es wird versucht, Beziehungen aufzudecken zwischen der Selektivität neutraler Liganden in Membranen

Alkali- und Erdalkali-spezifischer Elektroden und der Trennleistung, der als stationäre Phase auf einem Träger aufgetragenen neutralen Liganden in der Flüssigchromatographie. Die erwartete Korrelation zwischen Trennleistung und Selektivität konnte festgestellt werden.

4. *R. Battaglia* und *D. Fröhlich*, Zürich: «HPLC-Trennung von positions- und stereoisomeren Fettsäuremethylestern». Die Einsatzmöglichkeit der Flüssigchromatographie bei der Analyse komplizierter, durch Fetthydrierung entstehender, isomerer Fettsäuregemische wird gezeigt. Gegenüber den nicht befriedigenden IR-spektroskopischen, dünn- und gaschromatographischen Techniken zeigt die Flüssigchromatographie der Fettsäuremethylester an mit Silbernitrat belegtem Partisil oder Spherisorb erhebliche Vorteile. Es ist möglich, die verschiedenen cis-trans- und stellungsisomeren Fettsäuren voneinander zu unterscheiden und insbesondere den Gehalt an trans-Säuren in Erdnussöl und Margarine eindeutig zu ermitteln.

5. *Martha Ch. Steiner*, Schwerzenbach: «Ultrapurenelement Analysen mit der ICP-Plasmaemissions-Spektrometrie». Einleitend werden das Prinzip der Methode und der Aufbau des als Strahlungsquelle betriebenen Plasma-Brenners beschrieben. Möglichkeiten der simultanen und sequentiellen Elementbestimmungen und die erreichbaren Nachweisgrenzen im 0,01–100-ng-Bereich werden aufgezeigt. Die erreichbare Nachweispflichtigkeit hängt hierbei weniger von der Detektorempfindlichkeit als von der Stabilität der Strahlungsquelle ab, wobei eingespeiste Leistung, Trägergasgeschwindigkeit, Beobachtungsort in der Flamme, Matrixeffekte usw. eine wesentliche Rolle spielen. Die Einflüsse anorganischer Salze auf die Signalhöhe werden ausführlich diskutiert. Die Anwesenheit organischer Substanzen führt zu besonderen Problemen wie hoher Energieverbrauch und Kohleabscheidung, was letzten Endes zur Konstruktion eines neuen Brenners führte, mit dem die Analyse organischer Lösungen möglich ist, wobei die erreichbaren Nachweisgrenzen mit denjenigen bei wässrigen Lösungen vergleichbar sind.

6. *S. Dogan* und *W. Haerdi*, Genf: «Technique de séparation du mercure et son dosage par SAASF, dans divers milieux naturels». Durch Hintereinanderschalten von Silberwolfe oder feinkörnigem Kupfer können in einem Gasstrom enthaltenes Quecksilber und gleichzeitig anwesende quecksilberorganische Verbindungen voneinander getrennt und separat bestimmt werden. Das auf den jeweiligen Absorptionsschichten absorbierte Quecksilber wird mit einer Heizspirale ausgeheizt und durch flammenlose Atomabsorption bestimmt. Eine einfache Anordnung zur Ausheizung flüchtiger Quecksilberverbindungen aus festen Substanzen wird vorgestellt und die in natürlichen Substanzen wie Blut, Luft und Wasserpflanzen erhaltenen Messwerte und erreichbaren Nachweisgrenzen im ng-Bereich werden diskutiert.

7. *M. Spoerri* und *J. Buffle*, Genf: «Dosage du CO<sub>2</sub>, comparaison entre les électrodes potentiométriques et ampérométriques». Die potentiometrische Bestimmung von in Wasser gelöstem CO<sub>2</sub> auf der Basis der CO<sub>2</sub>-spezifischen Membranelektrode wird ausführlich dargestellt, wobei der Einfluss der Gleichgewichtseinstellung, der CO<sub>2</sub>-Diffusionsgeschwindigkeit in der Membran und der damit zusammenhängenden Ansprechgeschwindigkeit der Elektrode eingehend diskutiert werden. Der potentiometrischen Methode gegenübergestellt wird die amperometrische Methode, die auf der Messung des CO<sub>2</sub>-Diffusionsstroms in einer speziellen Messzelle beruht.

8. *M. Jakob* und *R. Biedermann*, Schaffhausen: «Gelée Royale – Analytik und Kriterien zur lebensmittelrechtlichen Beurteilung». Ein Einblick in die lebensmittelrechtliche Situation sowie Herkunft und vermeintliche Wirkungsweise des Gelée Royale (GR) wird vermittelt. Ausgehend von der bisher ermittelten Zusammensetzung des GR wird eine Identifikationsmethode beschrieben, die auf der Bestimmung der 10-Hydroxydecansäure beruht. Der Trennungsgang und die gaschromatographische Bestimmung werden beschrieben.

Der wissenschaftliche Teil der Tagung endet mit einem Abschlusswort und dem Dank des Präsidenten an die Referenten, das Koor-

dinationskomitee und die Tagungsteilnehmer. Nach Verabschiedung der Teilnehmer der SGAAC beginnt die Geschäftsitzung unserer Gesellschaft.

#### Geschäftlicher Teil:

Haupttraktanden der Geschäftsitzung bilden:

- Der Jahresbericht des Präsidenten, Prof. Dr. *J.T. Clerc*, verbunden mit einem Rückblick auf zurückliegende Veranstaltungen, die Zusammenarbeit mit der SGAAC und die Tätigkeit des Vorstandes.
- Die Wahl des Vorstandes für die kommende Amtsperiode 1979–1981.

Nach dem Rücktritt des langjährigen Kassiers Dr. *H. Waldmann* und Wahl von Dr. *B. Schreiber* als Nachfolger setzt sich der Vorstand der Gesellschaft wie folgt zusammen:

Präsident: Prof. Dr. *J.T. Clerc*, Sekretär: Dr. *R. Kübler*, Kassier: Dr. *B. Schreiber*, Beisitzer: Prof. Dr. *H. Brandenberger*, Dr. *E. Haerberli*, Prof. Dr. *W. Haerdi*, Dr. *H. Wagner*.

Erfreulich ist, dass auch im vergangenen Jahr die Zahl der Einzel- und Firmenmitglieder weiter zugenommen hat.

Die Sitzung endet gegen 18 Uhr.

*R. Kübler*

#### Ernennungen – Beförderungen

*Universität Basel*. PD Dr. *Helmut Sigel*, Institut für Anorganische Chemie, wurde zum ausserordentlichen Professor für anorganische Chemie befördert. – PD Dr. *Andreas Dietrich Zuberbühler*, Institut für Anorganische Chemie, wurde zum ausserordentlichen Professor für anorganische Chemie ernannt. – Dr. *John Paul Maier* wurde zum Privatdozenten für Chemie ernannt. – Dr. *Peter Philippsen* ist zum Privatdozenten für Molekularbiologie befördert worden. – Dr. *Georg Büldt* wurde zum Privatdozenten für Biophysik ernannt. – Prof. Dr. *Jürg P. Rosenbusch* erhielt einen Lehrauftrag für mikrobielle Biochemie. – Dr. *Martin Schüpbach* erhielt ein Lektorat für Lebensmittelchemie.

*Universität Bern*. PD Dr. *Thomas Clerc*, bislang Oberassistent an der ETH Zürich, wurde zum Ordinarius für analytische Chemie an das Pharmazeutische Institut der Universität Bern berufen. – Prof. Dr. *Harald Fritzsche*, bisher Ordinarius für theoretische Physik in Wuppertal, wurde als ordentlicher Professor für theoretische Physik an das Physikalische Institut der Universität Bern berufen. – PD Dr. *Marco Baggiolini*, PD/Oberassistent am medizinisch-chemischen Institut wurde zum nebenamtlichen Extraordinarius für Biochemie, speziell Zellbiochemie, befördert.

*Université de Neuchâtel*. Dr. *Peter Baccini* wurde zum Assistenzprofessor für anorganisch-propädeutische Chemie ernannt. – Dr. *Werner Marty* ist zum Assistenzprofessor für anorganische Chemie befördert worden.

*Universität Zürich*. PD Dr. *Marcus Schaub* erhält die *venia legendi* für das Gebiet der Biochemischen Pharmakologie an der medizinischen Fakultät.

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*. Dr. *Hans Georg Weder*, bislang Assistenzprofessor, wurde zum ausserordentlichen Professor für pharmazeutische Chemie ernannt.

*Universität Zürich-Irchel*. Am Montag, 23. Oktober 1978, wurde nach fünfjähriger Bauzeit termingermäss der Lehrbetrieb an der *Universität Zürich-Irchel* aufgenommen. Rund 1100 Studierende des ersten Jahreskurses der Medizin und der Naturwissenschaft besuchen in den neuen Gebäuden Vorlesungen, Kurse und Praktika. Bereits seit vergangem August haben die Angehörigen der Chemie-Institute der Universität ihre Laboratorien bezogen, die gemeinsame Bibliothek eingerichtet und ihre Forschungstätigkeit weitgehend wieder aufgenommen. Mit kaum fühlbarem Unterbruch hat ferner das Rechenzentrum seine Arbeit am neuen Standort weitergeführt. Kürzlich konnte es zudem einen neuen Grosscomputer in Betrieb nehmen.

## Veranstaltungen

### Inland

#### FEBS/SKMB Advanced Course on Membrane Proteins, Berne, Switzerland, September 10–22, 1979

The course, co-sponsored by the Swiss Committee for Molecular Biology (SKMB), is organized by P. Zahler and A. Azzi and will consist of lectures (1 week), experimental work (1 week) and discussions. The course will concentrate on specific problems of membrane proteins (solubilization, fractionation, isolation, characterization, reconstitution). Places will be restricted to 80–100 for the lectures and to 40 advanced participants for the experimental part. Further information and application forms can be obtained from Prof. Dr. P. Zahler, Institut für Biochemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Switzerland, to whom they should be returned not later than April 1, 1979.

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 11. Januar 1979; Walter Baur (Photographisches Institut der ETH Zürich, Sonneggstrasse 5, 8092 Zürich), Anfänge der photographischen Industrie in Zürich (um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C2, Clausiusstrasse 26).

### Ausland

#### DECHEMA-Kolloquien 1979

253. Kolloquium, 11. Januar 1979 um 16.00 Uhr:

*Schwefelchemie mit technischen Aspekten*

Prof. Dr. H. W. Roesky, Universität Frankfurt/Main: Chemie anorganischer Schwefelverbindungen

Dr. E. Kühle, Bayer AG, Leverkusen: Zweiwertige Organo-schwefelverbindungen und ihre praktische Anwendbarkeit

Diskussionsleiter: Prof. Dr. M. Schmidt, Universität Würzburg

254. Kolloquium, 25. Januar 1979 um 16.00 Uhr:

*Neues aus der Chemie elektrischer Batterien*

Dr. W. Fischer, BBC, Heidelberg: Die Natrium-Schwefel-Batterie

Dr. W. Borger, Varta AG, Kelkheim: Lithium-Hochenergiezellen mit schmelzflüssigen Elektrolyten

Diskussionsleiter: Dr. H. Binder, Battelle-Institut, Frankfurt/Main

255. Kolloquium, 8. Februar 1979 um 16.00 Uhr:

*Hochdruck-Verfahrenstechnik*

Dipl.-Ing. J.-P. Körner, Uhde GmbH, Hagen: Neuere Entwicklungen in der Hochdruck-Verfahrenstechnik

Prof. Dr. G. Luft, Technische Hochschule Darmstadt: Hochdruck-Polyäthylen

Diskussionsleiter: Dr. K. Feind, BASF AG, Ludwigshafen

256. Kolloquium, 22. Februar 1979 um 16.00 Uhr:

*Rationelle Energieverwendung in der Chemischen Industrie*

Dir. Dr.-Ing. A. Schneider, Chemische Werke Hüls AG, Marl: Rationelle Wärmeversorgung in der Chemischen Industrie

Prof. Dr.-Ing. F. Steimle, Universität Essen: Einsatz der Wärmepumpe in der Chemischen Industrie

Diskussionsleiter: Prof. Dr.-Ing. R. Quack, Universität Stuttgart

257. Kolloquium, 1. März 1979 um 16.00 Uhr:

*Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung im chemischen Apparatebau*

Prof. Dr.-Ing. H.-D. Steffens, Universität Dortmund: Weiterentwicklung der Ultraschall-Prüftechnik

Prof. Dr. P. Höller, Universität Saarbrücken: Einsatz der Schallemissionsanalyse in der Werkstoffprüfung

Dr. K. Grünwald, Dornier-System GmbH, Friedrichshafen:

Holographische Verformungsmessungen zur Material- und Bauteilprüfung

Diskussionsleiter: Prof. Dr. H. J. Kopineck, Hoesch Hüttenwerke AG, Dortmund

258. Kolloquium, 15. März 1979 um 16.00 Uhr:

*Mehrgrößenregelungen in der Chemischen Technik*

Prof. Dr. O. Föllinger, Universität Karlsruhe: Entwurf von Mehrgrößenregelungen

Dr.-Ing. U. Trilling, BASF AG, Ludwigshafen: Betriebserfahrungen beim Entwurf und Einsatz von Mehrgrößenregelungen an Rektifikations- und Reaktionskolonnen

Diskussionsleiter: Obering. B. Seid, BASF AG, Ludwigshafen

Die Kolloquien finden jeweils am Donnerstag um 16.00 Uhr im Dechema-Hörsaal statt. Die Teilnahme an den Vorträgen ist kostenlos.

Für jedes Kolloquium kann von der DECHEMA eine Einladungsdruck-schrift angefordert werden.

DECHEMA, Abt. Kolloquien, Theodor-Heuss-Allee 25, Postfach 970146, D-6000 Frankfurt/Main 97, Tel. 0611/7564-348

## Buchbesprechungen

### Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry

By K. Levsen. XIII + 312 pages. Verlag Chemie, Weinheim 1978. Price: Bound DM 88,-.

Im vorliegenden Werk ist der aktuelle Stand der theoretischen Grundlagen der organischen Massenspektrometrie dargestellt. Der Autor beschränkte sich streng auf die Diskussion positiver Ionen. Im ersten Kapitel behandelt er relativ kurz den Ionisationsprozess (20 Seiten, 90 Zitate). Anschliessend kommt er zum Schwerpunkt des Buches, der Darstellung der Quasi-Gleichgewichts-Theorie (QET). In einem ersten Teil (55 Seiten, 264 Zitate) präsentiert er sehr klar und übersichtlich den aktuellen Stand der Theorie; in einem weiteren Kapitel diskutiert er (54 Seiten, 250 Zitate) die Anwendung der QET auf die organische Massenspektrometrie. In den beiden letzten Kapiteln sind die theoretischen Grundlagen und Methoden der Bestimmung von Fragmentierungswegen (50 Seiten, 185 Zitate) und von Ionenstrukturen in der Gasphase (83 Seiten, 440 Zitate) zusammengefasst. In allen Kapiteln wurde grosser Wert auf eine möglichst umfassende Literatursammlung gelegt (beachte die Zahl der Zitate). Obschon nicht jede Publikation aufgeführt werden konnte, sind doch die wichtigsten Literaturstellen bis Februar 1978 berücksichtigt worden. Das vorliegende Werk ist sehr umfassend und hat den Charakter eines Nachschlagewerkes. Es gehört in die Bibliothek eines jeden, der an der Massenspektrometrie interessiert ist.

U. P. Schlunegger

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungsband 2: Metall-Verbindungen. XXII + 337 Seiten. Redakteur: K.-C. Buschbeck. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 731,-.

Nachdem um 1960 in England ca. 100 g Pa<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hergestellt worden war, setzte eine lebhafteste Aktivität ein, um die Chemie von Pa eingehend zu studieren. Die Ergebnisse dieser Aktivitäten sind im vorliegenden Band (wiederum durch Spezialisten aus Karlsruhe und Harwell) dargestellt. Das Spektrum der diskutierten Verbindungen reicht von den Oxiden bis Pa-organischen Verbindungen. Grösserer Raum wird der (etwas monotonen) Lösungschemie von Pa(IV) und vorab Pa(V) eingeräumt, eine Chemie, die sich dominant in stark sauren, zum Teil fluoridhaltigen Lösungen abspielt. Schliesslich werden die Möglichkeiten der flüssig-flüssig-Extraktion und das Verhalten gegenüber organischen und anorganischen Ionenaustauschern abgehandelt. Die Literatur ist bis 1975 ausgewertet.

P. Schindler

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Ein mikrocomputergesteuerter Digitaltitrator\*

Steven Firstenberg und Henrik Malmvig\*\*

### Einführung

Die Technik der Einzelprobenanalysen mittels sogenannter «automatischer Titrations» hat in den letzten 25 Jahren keinen bemerkenswerten Wandel erfahren. Dank des Mikrocomputers stehen jetzt einem weiten Bereich spezialisierter chemischer Messgeräte die hervorragenden Eigenschaften von Digitalcomputern zur Verfügung.

Ein Digitalsystem kann mit Leichtigkeit folgende zusätzliche Funktionen bewältigen: Titrations auf mehrere Endpunkte, Erkennung schwacher Wendepunkte, Ausdruck des Startpotentials ( $pH$ ), eine Anzahl von Berechnungen, Steuerung des integralen Druckers sowie bequemen Anschluss an grössere Datenerfassungssysteme.

Dieser Artikel enthält eine Funktionsbeschreibung des DTS-Digitaltitriersystems von Radiometer.



Abb. 1: DTS 633 Digitaltitrationssystem.

### Systemkomponenten

Das System (wie in Abb. 1) besteht aus folgenden Haupteinheiten:

- Dem TTT61 Digitaltitrator, der die gesamte Titration steuert und einen integralen Drucker enthält.
- Einer vollautomatischen Autobürette.
- Einem Digital- $pH$ -Meter mit BCD-Ausgang.
- Einem Titrierstand für Einzelproben oder einer Autopipettierenden Titrierstation für Mehrfachproben-Betrieb.

### Arbeitsprinzipien

Der Titrator TTT61 von Radiometer ist programmiert für:

1. Überwachung der Elektrodenketten-Stabilität während der gesamten Messfolge.
2. Automatische Berechnung des für die Titration erforderlichen inkrementalen Volumens und Steuerung der Titrantzugabe.
3. Automatische Bestimmung einer vorgeählten Anzahl von Wendepunkten (eingestellt vom Operator) oder aller Wendepunkte.

Als ein Grundbeispiel wird hier die Titration einer Säure mit einer Base, unter Anwendung einer Standard-Glas- und Bezugs-

elektrode, angenommen. Der Titrationsverlauf kann beschrieben werden, wie folgt: Zunächst übernimmt der Titrator vom  $pH$ -Meter den  $pH$ -Wert. Dieser Wert wird nach Erreichung der Elektrodenstabilität im Computer gespeichert. Danach wird ein festgelegtes Titrantinkrement von der Autobürette zugegeben und nach erneuter Erreichung der Stabilität werden die  $pH$ - sowie ml-Werte gespeichert. Dieser Vorgang wiederholt sich. Danach variieren die Titrantzugaben und werden durch die Steilheit der Titrierkurve bedingt.

Man sieht, dass nur einige Punkte auf der

Kurve gespeichert werden. Diese sind jedoch, im Gegensatz zu den meisten Analogsystemen, Gleichgewichtswerte. Auch hat jede Titrantzugabe ein bestimmtes (vorberechnetes) Volumen.

Nach jedem neuen Paar gespeicherter Werte errechnet der Computer auch die Ableitungen erster und zweiter Ordnung. Wenn das Vorzeichen einer Ableitung zweiter Ordnung von (+) auf (-) umwechselt, ist der Wendepunkt durchlaufen worden. Der ml- (und  $pH$ -) Wert wird jetzt zu dem Punkt interpoliert, wo die Ableitung zweiter Ordnung Null ist. Das Ergebnis wird ausgedruckt. Diese Werte sind das Äquivalenzvolumen und der  $pH$ , so lange die Kurve S-förmig ist und nicht allzu unsymmetrisch verläuft.

Der Ausdruck kann aber bei mangelhafter «Qualität» des Wendepunktes weggelassen werden (siehe im folgenden.).

Abb. 2 zeigt ein Fließdiagramm der Operation.

Das System kann auch an einen Schreiber angeschlossen und die resultierende Titrierkurve registriert werden (Abb. 3).

Im Einzelnen verlaufen die 3 Aufgaben folgendermassen:

1. Vor Speicherung aller  $pH$ -Werte im Computer muss das Stabilitätskriterium erfüllt sein. Änderungen unter  $16 \text{ m}pH/s$  können vernachlässigt werden und der mittlere  $pH$  (über  $1 \text{ s}$ ) wird gespeichert. Wenn jedoch dieses Kriterium nicht innerhalb von  $50 \text{ s}$  erfüllt wird, erfolgt die Speicherung des nächsten mittleren  $pH$ -Wertes/s, damit die Titration fortsetzen kann.
2. Die ersten beiden Titrantzugaben ( $\Delta V_1$

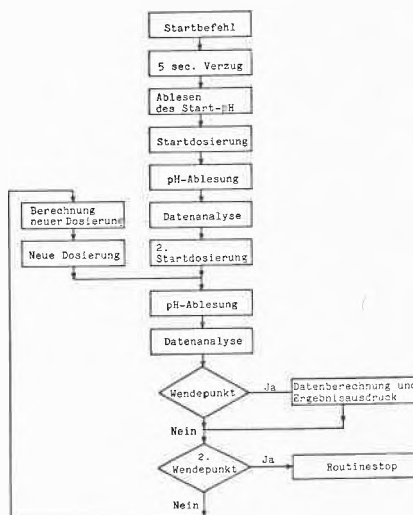


Abb. 2: Fließdiagramm der Digitaltitrationsfolge (zwei Wendepunkte).

\* Dieser Artikel wurde bereits in englischer Sprache in der Zeitschrift «American Laboratory and International Laboratory» publiziert.

\*\* Steven Firstenberg Ph. D. und Dipl. Chem. Henrik Malmvig, p. A. IG Instrumentengesellschaft AG, Räfelstrasse 32, CH-8045 Zürich, Telefon 01/6633 11

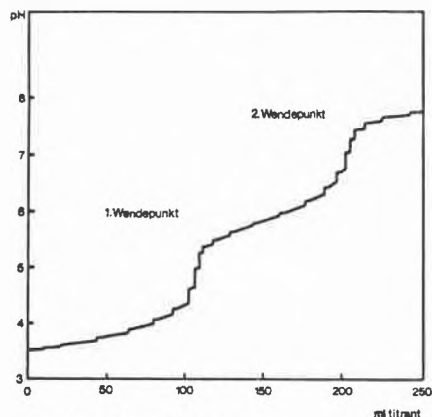


Abb. 3: Digitaltitrierkurve.

und  $\Delta V_2$ ) betragen etwa 2% des gesamten Bürettenvolumens. Danach wird die nächste Titrantzugabe nach der folgenden Formel I berechnet.

$$I. \Delta V_{n+1} = \frac{a}{b + \alpha_n + \Delta\alpha} + c$$

Wobei  $a, b$  und  $c$  Konstanten sind und

$$II. \alpha_n = \Delta p H_n / \Delta V_n \text{ mit } \Delta p H_n = |p H_n - p H_{n-1}|, \Delta V_n = V_n - V_{n-1}$$

und wo  $\Delta\alpha = \alpha_n - \alpha_{n-1}$ , wenn negativ, annulliert wird.

Die nächste Zugabe wird daher durch die Steilheit  $\alpha$  der Titrierkurve bedingt (wie gemessen bei vorherigen Zugaben, hat jedoch ein Mindestvolumen ( $c$ ) und ein Höchstvolumen ( $a/b + c$ ).

3. Ausser der Ableitung erster Ordnung (Steilheit)  $\alpha$ , wird auch die Ableitung zweiter Ordnung  $\delta$  nach jeder Dosierung gemäss Formel III errechnet.

$$III. \delta_n = \frac{\alpha_n - \alpha_{n-1}}{\Delta V_n + \Delta V_{n-1}}$$

Wenn das Vorzeichen von  $\delta$  von (+) auf (-) umwechselt, ist der einem Äquivalenzpunkt entsprechende Wendepunkt durchlaufen worden. (Das Umwechseln von (-) auf (+) kann den Punkt für eine schwache Säure, bei einem  $pH = pK_a$  - Halbneutralisation-, anzeigen.)

Nicht zu vergessen ist, dass  $a$  stets positiv ist.

Jetzt wird das gewünschte Titrantvolumen  $V_b$  am Wendepunkt, nach Formel IV interpoliert.

$$IV. V_i = V_n - \Delta V_n + \Delta V_{n-1} \frac{\delta_n}{\delta_{n-1} - \delta_n} (\delta_n < 0, \delta_{n-1} > 0)$$

Es ist jedoch nicht immer praktisch, dass selbst eine geringe Abweichung von einer «normalen» Titrierkurve den Ausdruck eines Äquivalenzpunktes auslöst. Das Weglassungskriterium, das angewandt werden kann, ist, dass  $\alpha$  einen bestimmten Wert überschreiten muss und dass andererseits die dadurch bedingte  $\alpha$ -Differenz, d.h.  $\Delta\alpha/\alpha$ , beispielsweise höher sein muss als 10%.

Die Titration stoppt, wenn die vorgegebene Anzahl von Wendepunkten erreicht worden ist oder die Bürette leer ist.

**Begrenzungen**

Wenn die wahre Titrierkurve in der Nähe des Äquivalenzpunktes entweder unsymmetrisch ist oder an diesem Punkt eine jähe Änderung aufweist, wird durch das Interpolationsverfahren zur Bestimmung dieses Punktes kein hochgenaues Titrationsergebnis erzielt. Diese Probleme lassen sich bewältigen, indem man die Computersteuerung der Titrantzugabe so modifiziert, dass die Titrantinkremente einen vorgegebenen Höchstwert niemals überschreiten.

Die einzige, im Digitaltitriersystem vorkommende Begrenzung ist, dass man den Äquivalenzpunkt nicht bestimmen kann, wenn der zur Erreichung des ersten Äquivalenzpunktes verbrauchte Titrant weniger als ca. 4% des Bürettenvolumens beträgt. Dieses Problem lässt sich selbstverständlich durch Verdünnung des Titranten lösen.

**Anwendungen**

a. *Titration von Zitronensäure*

Zitronensäure hat drei titrierbare Protonen. Die  $pK_a$ -Werte sind 3.14, 4.77 und 6.39. Die ersten beiden schwachen Wendepunkte können nicht mit Hilfe von manuellen Methoden getrennt werden (Abb. 4).

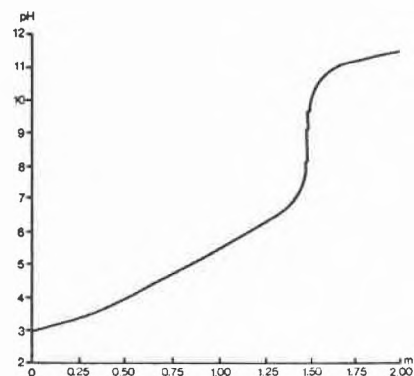


Abb. 4: Titrierkurve von Zitronensäure.

b. *Komplexometrische Simultantitrationen von Calcium und Magnesium*

Die Durchführung dieser schwierigen Titration gelang das erste Mal durch Anwendung der Digitaltitrationstechnik von Radiometer mit einem besonderen schwachen Komplexbildner für Magnesium sowie der Calcium-Selectrode® von Radiometer, mit ihrem äusserst weiten dynamischen Bereich. Die Selectrode® wird zur Überwachung der Titrationsreaktion benutzt, resultierend in zwei Wendepunkten – einem für Ca und einem für Ca + Mg. Diese Titration liess sich nicht als eine normale Endpunkttitration durchführen, weil die Potentiale der Wendepunkte u.a. bedingt werden durch das Verhältnis von Ca zu Mg. Bei Wasserhärte-Titrationen wird eine Standardabweichung von 0,5% erzielt.

c. *Weisslaugentitrationen*

In der Papier- und Zellstoffindustrie müs-

sen die Kochlaugen (weisse, grüne und schwarze) regelmässig kontrolliert werden. Eine Spezialvariante des TTT61 (TTT61-WL) erlaubt Titrationen auf 3 Wendepunkte und gleichfalls die Zwischenzugabe von Formaldehyd-Reagens. Ausserdem werden die 3 Titrantvolumina (Effektiv-, Aktiv- und Gesamtalkali) in den gewünschten technischen Einheiten ausgedrückt. Die speziellen Kaustizitäts- und Sulfiditätsverhältnisse werden errechnet und ausgedrückt. Die Standardabweichung beträgt 0.25 g Alkali/l. Grüne Lauge kann auf die gleiche Weise bestimmt und schwarze Lauge nach einem vereinfachten Verfahren titriert werden. Die Methode entspricht den internationalen Standards.

d. *Titration von starkem ÄDTA mit NTA-Verunreinigung*

ÄDTA wird mit  $CaCl_2$  titriert und die Titration wird mit Hilfe einer calciumionen-selektiven Elektrode überwacht. Die NTA-Menge beträgt 5-10% des ÄDTA-Gehaltes. Diese Titration zeichnet sich durch eine zu Beginn sehr flach verlaufende Kurve aus, die dann jäh ansteigt, weil die Titration mit einer Ca-Konzentration startet, die die unterste Empfindlichkeitsgrenze für die Elektrode unterschreitet. Infolgedessen muss die für die Titrantzugabe zulässliche Höchstmenge auf 1.7% des Gesamtbürettenvolumens begrenzt werden. In diesem Falle werden beide Wendepunkte in der starken (40%) ÄDTA/NTA-Lösung mit einer Genauigkeit von 0.3% gefunden.

e. *Andere Anwendungsmöglichkeiten*

Titrationen von menschlichem Magensaft, Calcium in Milch, Sulfanilsäure (Diazo-reaktion), der Kappazahl (Papier- und Zellstoffindustrie) sowie zahlreicher verschiedenartiger Proben, wurden gleichfalls mit Erfolg durchgeführt.

**Schlussfolgerungen**

Durch die Einbeziehung eines Mikrocomputers in den Digitaltitrator ist es möglich, Titrationen auf mehrere Endpunkte – ohne Vorkenntnis ihrer Positionen – durchzuführen und wir sind überzeugt, dass sich das Gerät mit den beschriebenen Eigenschaften rasch in den meisten Laboratorien durchsetzen wird.

*Literatur*

- 1 J. P. Philips: Automatic Titrators (Automatische Titratoren) Academic Press, New York and London 1959.
- 2 M. D. Brody: Applying microcomputers in the laboratory Research/Development (Die Anwendung von Mikrocomputern im Forschungs/Entwicklungs-Labor), November 1975.
- 3 T. F. Christiansen, J. E. Busch und S. C. Krogh: Gleichzeitige Bestimmung von Calcium und Magnesium in Trinkwasser mittels Komplexometrisch-Potentiometrischer Digitaltitration auf

zwei Äquivalenzpunkte. Originaltext in Englisch in Anal. Chem., 48 (1976) 1051. Deutsche Übersetzung im Radiometer Nachdruck ST62T.

4 Total, active and effective alkali in white and green liquors (Gesamt-,

Aktiv- und Effektivalkali in weisser und grüner Lauge), SCAN-N 2 : 63. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm.

5 Kappa Number of pulp (Kappazahl von Papierbrei) SCAN C1 59, Scandinavian

Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm; TAPI T236M-60, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, New York; ISO R-302, International Organization for Standardization, Geneva.

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Neue Du Pont HPLC-Säulen

Seit vielen Jahren steht Du Pont an vorderster Front in der Herstellung von HPLC-Säulen höchster Qualität.

Eine grosse Popularität erreichten die *Zipax\** und *Permaphase\**-Säulenmaterialien. Das neueste Produkt, die *Zorbax\**-Linie, ist in mehreren Punkten überlegen. Selektivität und Trennleistung sind von ausserordentlicher Qualität. Kieselgel, CN, C8 und ODS gehören zu den bereits sehr populären Säulenmaterialien. ZORBAX ODS, CN und C8 entstehen durch Bindung von monofunktionellem Silan an den ZORBAX-SIL Grundkörper. Diese vollkommen porösen Teilchen haben einen sehr genau kontrollierten Durchmesser von ca. 6µm. Die Reaktion wird bis zur vollkommenen (Monolayer-)Beschichtung der Oberfläche durchgeführt. Die ZORBAX-Säulen werden getestet und mit einem Testreport geliefert. Die Minimumspezifikationen sind wie folgt:

*Zorbax* SIL 9000 theoretische Böden

pro 25 cm

*Zorbax* ODS 8000 theoretische Böden

pro 25 cm

*Zorbax* CN 9000 theoretische Böden

pro 25 cm

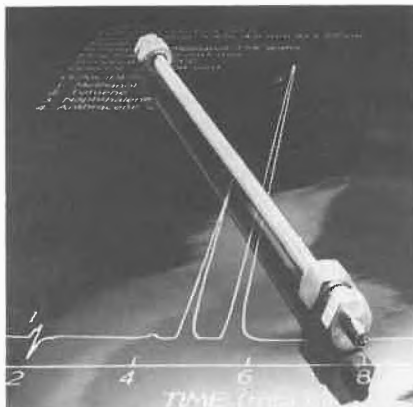
*Zorbax* C8 8000 theoretische Böden

pro 25 cm

Nicht selten werden diese garantierten Spezifikationen um 50 oder gar 100% überschritten.

Die genauen Prüfkriterien sind in der Broschüre «Column Performance Criteria» erläutert. Für die verschiedenen *Zorbax*-, *Zipax*- und *Permaphase*-Materialien sind ebenfalls ausführliche Broschüren erhältlich (z. B. auch Ionenaustauscher).

\* Du Pont Warenzeichen



In der Broschüre «Methods Development Guide» sind auf 20 Seiten kurz die wichtigsten Säulenparameter und Trennmethoden besprochen.

Separate ausführliche Informationen sind ebenfalls über die «Size Exclusion Columns» erhältlich. Die Size Exclusion Chromatographie (SEC) liefert eine sehr attraktive und wirtschaftliche Alternative zur Gel-Chromatographie.

Schlussendlich sind auch die präparativen Säulen zu erwähnen. Diese haben einen Durchmesser von 23 mm (i. D.) und eine Länge von 25 oder 50 cm. Es handelt sich bei diesen Säulen um echte Hochleistungssäulen mit garantierten 25–35000 theoretischen Böden pro Meter (je nach Material). Damit sind diese Säulen vergleichbar mit den besten analytischen Systemen. Die Belastbarkeit beträgt 100 mg bis 5 g je nach Trennproblem. Die typische Trenndauer ist 5–15 Minuten.

Verlangen Sie ausführliche Information von der Schweizer Vertretung, Paul Bucher, Analytik und Medizintechnik, Lauenring 150, 4054 Basel, Tel. 061/398282, oder über **Leserdienst 23**

### Shimadzu-Glasziehmaschine GDM-1

Glasrohre mit geringem Innendurchmesser werden heute nicht nur als Rohrmaterial für die immer weiter vordringende Kapillar-Gas-Chromatographie benötigt, sondern finden in verschiedenen anderen Bereichen von Wissenschaft und Technik Verwendung. Zur Herstellung solcher Rohre ist von Shimadzu Seisakusho Ltd., Kyoto/Japan, die Glasziehmaschine GDM-1 entwickelt worden. Aufgrund ihrer kompakten Bauweise und ihrer einfachen Bedienung findet sie in mehr und mehr Laboratorien Eingang.

Als Ausgangsmaterial dient Glasrohr mit einem äusseren Durchmesser von 6–8 mm (1–5 mm Innendurchmesser) in Längen von 250–1500 mm und mit einem Schmelzpunkt unter 820°C. Das Ausziehen des Glasrohres wird durch unterschiedliche Geschwindigkeiten des Vorschub- und des Zugmechanismus erreicht. Zwischen beiden ist der elektrisch beheizte Ofen angeordnet, in dem das Rohrmaterial erweicht wird. Die Zuggeschwindigkeit ist konstant, die Vorschubgeschwindigkeit kann durch ein System von Zahnrädern in 9 Stufen variiert werden. Es können Mikroglasrohre mit Innendurchmessern zwischen 0,1 und 1,5 mm hergestellt werden.



Für den Einsatz in der Gas-Chromatographie müssen die zunächst gerade anfallenden Mikro-Glasrohre noch gewandelt werden. Zu diesem Zweck ist unterhalb des Zugmechanismus das Biegerohr angeordnet, in das das gerade ausgezogene Glasrohr eingeführt wird und bei geeigneter Temperatur zu Spiralen von 110 oder 75 mm Windungsdurchmesser gebogen wird. Endpunktalarm, Kühlmöglichkeit des Rohres vor den Zugrollen und Ofenthermometer vervollständigen den Bedienkomfort der Maschine.

**Leserdienst 24**

### Shimadzu-Belegungs-vorrichtung für Mikrosäulen MCT-1A

Der MCT-1A ist entwickelt worden, um alle mit der Herstellung von Mikro-GC-Säulen zusammenhängenden Arbeitsgänge auszuführen: Waschen des Rohrmaterials, Einfüllen von Trägermaterial, Belegen von Rohren oder vorgefüllten Mikrosäulen mit stationärer Phase, Trocknen von Mikro-rohren und bereits belegten Säulen sowie Messen von kleinen Gasströmungen. Durch ein System von Hähnen, Anschlüssen und Vorratsgefässen hat der Benutzer die Möglichkeit, auch mehrere dieser Arbeiten gleichzeitig durchzuführen. Der grösste Vorteil des MCT-1A ist die Verringerung von Schwankungen des Betriebsdruckes auf ein Minimum. Dadurch wird eine sehr ein-



heitliche Belegung mit guter Reproduzierbarkeit erzielt. Alle mit chromatographischem Material in Berührung kommenden Teile sind aus Glas oder Teflon, so dass die Möglichkeit zur Zersetzung, Reaktion oder zur Lösung von Verunreinigungen von vornherein ausgeschlossen ist. Die Vorratsgefäße für Trägermaterial bzw. Lösung stationärer Phase sind aus Glas. So kann der Fortgang des gerade laufenden Prozesses gut beobachtet werden.

Bei der Belegung von Kapillarsäulen arbeitet das Gerät nach der Pfropfenmethode. **Leserdienst 29**

### Neue Geräte zur fotometrischen Endpunktindikation

Das Titriersystem DV/DK der Mettler Instrumente AG (CH-8606 Greifensee) wird durch zwei Fototitrationsgeräte ergänzt. Mit dem «Scanning Phototitrator» DK18 und dem «Filter Phototitrator» DK19 lassen sich fotometrische Endpunktindikationen im sichtbaren Bereich (400 ... 690 nm) durchführen.

Die beiden Instrumente unterscheiden sich durch die Art des Interferenzfilter-Monochromators. Beim «Filter Phototitrator» DK19 verwendet man Einschubfilter mit



einer bestimmten Wellenlänge, während beim «Scanning Phototitrator» DK18 ein Verlauffilter eingebaut ist. Dieses ermöglicht zusätzlich das Ausmessen von Absorptions-Spektren. Das Messprinzip beruht auf einem echten 2-Strahl-Messverfahren, integriert in eine Eintauchsonde mit Referenzzelle. Die Mess-Sonde ist durch ein Lichtleiterkabel mit dem Modul verbunden. Sonnenlicht und künstliche Beleuchtung haben keinen Einfluss auf die Messung, weil eine hochfrequente Lichtmodulation eine grosse Störunterdrückung gegenüber externen Lichtquellen bewirkt. In Kombination mit Geräten des bestehenden Titriersystems Mettler DV/DK können registrierende Titrations (mit grafischer Auswertung), Endpunkttitrations mit Resultatausdruck, Gleichgewichtstitrations und direkte Konzentrationsbestimmungen (Kolorimetrie) in gefärbten Lösungen durchgeführt werden.

Die fotometrische Endpunktbestimmung wird bei Säure-Base-, Redox-, Fällungs- und komplexometrischen Titrations eingesetzt. Säure-Base- und Redox-Titrations können als selbstindizierende Titrations oder als Titrations mit Indikator durchgeführt werden. **Leserdienst 30**

### Die Ster® Filtergehäuserreihe, passend zum Acroflow® Mikrofiltrationssystem

Zu einem idealen Filtrationssystem gehört ein Filtergehäuse, das der Qualität des verwendeten Filters entspricht. Die Ster® Filtergehäuserreihe ermöglicht eine fehlerfreie Mikrofiltration grosser Volumina von Flüssigkeiten, Fettschmelzen und Gasen. Zusammen mit den Acroflow® Membranfilter-Faltkapseln und den Prewlow® Tiefenfilterkapseln bieten diese Filtergehäuse optimalen Bedienungskomfort und grösste Sicherheit.



Die Ster® 10-Typenreihe ist zur Aufnahme einzelner Filterkapseln bestimmt. Der maximal mögliche Arbeitsdruck liegt bei  $7 \cdot 10^5$  Pa (7 bar). Ster® 10 SG ist aus rostfreiem Stahl gefertigt und verfügt über einen Pyrex-Glaszylinder. Bei diesen für die Flüssigkeits-Filtration vorgesehenen Gehäusen sieht man, ob das Filter optimal ausgenutzt wird. Ster® 10 SS verfügt über einen rostfreien Stahlzylinder und ist für

die Filtration von Gasen speziell geeignet. Ster® 10 H. ein mit einem Heizmantel versehenes Gehäuse wird für die Filtration von viskösen Substanzen wie Sirupe, Fette, Öle oder Salben, eingesetzt.

Das Ster® 50 Gehäuse ist zur Aufnahme von fünf parallel angeordneten Filterkapseln ausgelegt. Es besteht aus rostfreiem Stahl und ist für Flüssigkeiten und Gase geeignet. Filterwechsel, sowie Reinigung und Bedienung ist bei allen Ster® Gehäusen ungewöhnlich einfach.

Der Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten dieses Filtergehäuse-Programms wird durch ein umfassendes Sortiment an Installations-Bauteilen Rechnung getragen. In allen Details wird den hohen Anforderungen an das Produkt, welches zur Filtration gelangt, optimale Beachtung geschenkt.

**Leserdienst 31**

### Neuartiges Chlorwarngerät

In Räumen, in denen Chlorgas gelagert oder angewendet wird, ist die Verwendung automatischer, stationärer Chlorspürgeräte angezeigt, denn Chlorgas ist nicht nur toxisch, sondern vor allem sehr korrosiv. Die bisherigen, mit einer Elektrolyt-Flüssigkeit arbeitenden Chlorwarngeräte hatten verschiedene gewichtige Nachteile: die Elektrolyt-Flüssigkeit musste dauernd ergänzt werden, sie verbrauchte sich beim Kontakt mit Chlorgas, fror in Kälteperioden ein und die für sie benötigten feinen Durchlässe mussten öfters gereinigt werden. Ausserdem konnte die Ansprech-Empfindlichkeit nicht genau eingestellt werden.



Von der Capital Controls Company in Colmar/Pennsylvania wurde daher ein Chlorwarngerät entwickelt (Advance Modell 1030), das ohne Elektrolyt-Flüssigkeit auskommt und praktisch wartungsfrei ist. Es besteht im wesentlichen aus einem nur auf Chlor ansprechenden Messfühler und aus der vollelektronischen Steuereinheit. Der Messfühler wird im Raume, in dem ein Chloraustritt möglich ist, an geeigneter Stelle montiert. Er besteht aus zwei, in eine Schmelzperle seltener Erden eingebetteten Elektroden, zwischen denen eine Spannung angelegt wird. Bei Anwesenheit von Chlor in der Luft fliessen ein Strom zwischen den beiden Elektroden, wobei das Gleichgewicht in der elektronischen Steuerung gestört und Alarmkontakte aktiviert werden.

Die vom Messfühler zu meldende Chlorkonzentration, die zwischen 1 und 10 ppm/v liegen kann, wird an dem nicht im Chlorraum montierten Steuergerät eingestellt. Bevor die eingestellte Chlorkonzentration erreicht und damit der Alarm ausgelöst wird, erfolgt eine Vorwarnung. Alarm und Vorwarnung erlöschen, wenn die Chlorkonzentration von selbst wieder unter den eingestellten Sollwert sinkt. Da durch den eventuellen Chloraustritt kein Elektrolyt verbraucht wird, bleibt das Gerät ständig einsatzbereit. Das Advance Chlorwarngerät Modell 1030 hat in den USA einen sehr grossen Erfolg und dürfte auch in Europa viele Interessenten finden. (Vertretung für die Schweiz: Hans G. Forrer AG., Goldhaldenstrasse 25, 8702 Zollikon). **Leserdienst 32**

### Laborapparatur für die Bestimmung der Explosionsgrößen brennbarer Stäube

Die Verarbeitung explosionsfähiger Stäube in Fabrikationsanlagen erfordert Schutzmassnahmen, zu deren Dimensionierung eine genaue Kenntnis der Explosionskennzahlen der verwendeten Stäube eine Grundvoraussetzung ist. Die vorliegende Laborapparatur liefert, bei wesentlich geringerem Aufwand, vergleichbare Kennzahlen zum Grossversuch.

Die Explosionskammer ist kugelförmig und wird in den Volumina 5 lt, 10 lt und 20 lt aus rostfreiem Stahl angefertigt. Ein Piezodruckaufnehmer misst den Explosionsverlauf. Die Werte des maximalen Explosionsdruckes und des grössten zeitlichen Druckanstieges werden elektronisch gespeichert und angezeigt. Der eigentliche Prüfvorgang erfolgt automatisch: Füllen des Vorratsgefässes mit Druckluft, Freigabe der Druckmessenrichtung, Start eines Schnellschreibers, Aufwirbelung des Staubes und Zün-

dung der Explosion. Bajonnettverschlüsse und Schnellkupplungen an der Kugel vereinfachen die Handhabung bei der Reinigung. Die Anlage wird hergestellt und betrieben durch die Firma Ad. Kühner AG, Angensteinerstrasse 46, CH-4052 Basel/Schweiz. **Leserdienst 33**

### Dichtheitsprüfung an Apparaturen und Komponenten in Chemieanlagen

Dichtheitsprüfungen in Chemieanlagen werden in weiten Bereichen der chemischen Industrie mit Hilfe von Flüssigkeiten (Leckstellen zeigen sich durch Austritt der Flüssigkeit oder an äusserer Benetzung der Prüfungsoberfläche) oder mit der Blasenmethode (Prüfling wird unter Überdruck in Flüssigkeit getaucht) durchgeführt. Diese Verfahren haben jedoch einige Nachteile:

- Nur relativ grosse Lecks nachweisbar
- Sehr kostenaufwendig und zeitintensiv



- Subjektive Beurteilung
- Keine quantitative Messung möglich
- Keine Messung bei höheren Temperaturen möglich

Diese Nachteile entfallen beim Einsatz des von Leybold-Heraeus entwickelten fahrbaren Helium-Lecksuchgeräts Ultratest F.

Hier einige seiner Vorteile:

- Messung von Lecks von  $4 \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$  bis  $2 \cdot 10^{-12} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $1 \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} = 1 \text{ N cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ).
- Lecksuche in wenigen Sekunden
- Testgas Helium, Inertgas, ungiftig, nicht entzündbar, nicht explosiv
- Messung bei Temperaturen bis  $250^\circ\text{C}$  möglich.

Pumpstand im Gerät eingebaut

**Leserdienst 34**

### Zum kontinuierlichen Verfolgen des Schweißvorganges auf Distanz ...

hat Technokontroll zwei Geräte im Programm. Es handelt sich um Lichtbogenprojektoren, die unter Ausnutzung der Helligkeit des Lichtbogens ein scharfes Abbild des Schweißvorganges laufend auf eine Mattscheibe projizieren.

Es ergeben sich dadurch die Möglichkeiten:

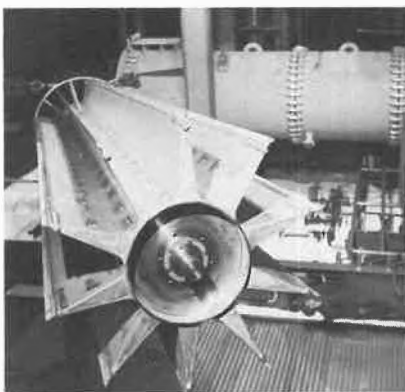
- des exakten Positionierens der Elektrode
- der genauen Festlegung der Lichtbogenlänge
- der Abbrandkontrolle des Schweißgutes
- die ständige Überwachung des Schweißbades
- die laufende Überwachung der Schweißnaht mit den zu verbindenden Rändern.

Es gibt zwei Ausführungen dieser Projektoren. Der eine transportiert das Bild über ein optisches Linsensystem in einem starren Tubus. Der andere benutzt zum Bildtransport ein flexibles Glasfaserbündel. Je nach Einsatz ist die eine Ausführung der anderen vorzuziehen. **Leserdienst 35**

## Chemie-Wirtschaft

### Luwa liefert weltgrösste Dünnschichtverdampfer an Snia

Zur Zeit finden im Herstellwerk Butzbach (BRD) der Luwa die Abnahmeprüfungen für diese grossen Luwa Dünnschichtverdampfer durch Inspektoren der Snia statt. Das Bild illustriert in eindrücklicher Weise die gewaltigen Ausmasse dieser Spezial-Destillationsvorrichtung. Mit 1700 mm Innendurchmesser, einer Gesamtlänge von 14 m und einem Gewicht von 36 Tonnen ist es der grösste je gebaute Dünnschichtverdampfer. Diese Luwa Apparate sind von Snia, einer der grossen italienischen Chemie- und Engineering Firmen, für eine Caprolactamanlage nach Snia Verfahren in die UdSSR bestimmt. Der Einsatz solcher



Gross-Apparate erlaubt es besonders in Anlagen von grosser Kapazität, die Pro-

zessführung wirtschaftlich zu halten. Die Herstellung solcher Hochleistungs-Apparate für die Chemieindustrie verlangt besondere Genauigkeit, welche nur über einen besonders dafür aufgebauten Fertigungsablauf möglich ist.

### Der HTL-Absolvent in der chemischen Industrie

Die Betriebe der schweizerischen chemischen Industrie haben sich teilweise zu komplexen Unternehmungen entwickelt, in denen die verschiedensten Berufe vertreten sind. Die Annahme, dass von den Absolventen höherer Schulen nur Chemiker in nennenswertem Ausmasse ihren Arbeitsplatz in Chemiefirmen finden, trifft heute

weniger denn je zu. Durch die ständige Entwicklung von Apparatebau und Verfahrenstechnik wächst vor allem der Anteil von Ingenieuren von Jahr zu Jahr. Es ist das Hauptziel der neuen Publikation «der HTL-Absolvent in der chemischen Industrie», den Studierenden an einer

Höheren Technischen Lehranstalt und dem vor einem solchen Studium stehenden Menschen die Vielfalt an Aufgaben und Möglichkeiten aufzuzeigen, die ihn in dieser Branche erwartet.

Unterlagen über die vielfältigen Tätigkeiten von HTL-Absolventen in der Industrie

sind, gemessen an deren Bedeutung, recht spärlich. Aus diesem Grunde hat die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie das Patronat dieser Publikation übernommen und die interne Berufsorganisation der HTL-Absolventen der Ciba-Geigy in ihrem Vorhaben unterstützt. HTL-

### Thermoöl-Heizkessel

– seit mehr als 20 Jahren –  
liefert, vermietet, montiert

Tel. (0 63 21) 8 00 26  
Telex 4 54 860

HEIZA, D-6730 Neustadt

Leserdienst 36

## Plastikmappen

zum schnellen Ein- und Ausheften der einzelnen Umweltschutz-Gesundheitstechnik-Hefte sowie zur geschlossenen Aufbewahrung ganzer Jahrgänge sind zum Preis von Fr. 13.– inkl. Porto lieferbar.

Bestellungen an den Verlag



BAG Brunner Verlag AG  
Stauffacherstrasse 5, Postfach, CH-8036 Zürich  
Telefon (01) 242 73 30

Leserdienst 37

## MERCK

Reagenzien  
Chemikalien

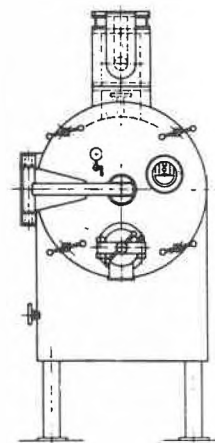


Leserdienst 38

## Dr. W. Killer

### Können Sie Ihre Produkte optimal vakuum-trocknen ?

Wir meinen, dass wir Ihnen in dieser Hinsicht noch einiges bieten können:  
den Mehrzweck-Mischer-Trockner, System Dr. W. Killer.



Fordern Sie bitte unsere Unterlagen an!

### Triplan Ingenieur AG

Schwarzwaldallee 71 4058 Basel  
Telefon 061 33 33 40 Telex 63 949



Leserdienst 39



## Die Universität Freiburg

sucht für das Institut für organische Chemie

### einen Chemie-Laboranten

präparativ-organischer Richtung

Bedingungen: gemäss kantonalem Reglement

Eintritt: 2. April 1979

Handschriftliche Offerten mit Lebenslauf, Photo und Zeugnisabschriften sind zu richten an das Institut für organische Chemie der Universität Freiburg Prof. Dr. A. Vasella Pérolles – 1700 Freiburg

Absolventen mehrerer Chemiefirmen haben bei der Projektierung als Autoren oder in der redaktionellen Bearbeitung mitgeholfen. Viele Hinweise aus Ingenieurschulen, Industrie und Verbänden haben zudem dazu beigetragen das für Berufsberater, Studenten, Lehrer an Ingenieur-Schulen, Personaldienste und Chemiefirmen gedachte Werk herauszubringen.

(Kostenlose Bestellung bei: Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, Informationsdienst, Nordstrasse 15, Postfach, 8035 Zürich).

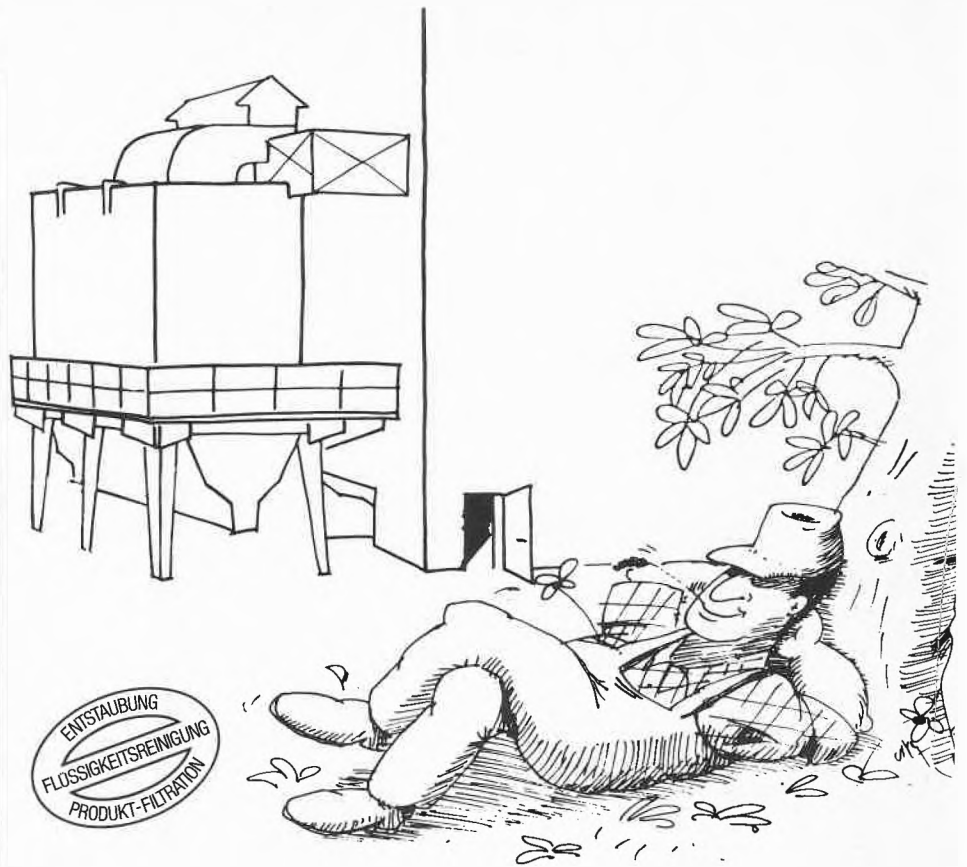
**Schweizer Chemie: 51% der Beschäftigten in zwei Kantonen**

Gemäss Industriestatistik waren rund 51% des schweizerischen Chemie-Personals in zwei Kantonen, nämlich Basel-Stadt und Basel-Land, angestellt. Dies gibt einen Hinweis auf die Bedeutung des Chemie-Zentrums Basel. Insgesamt waren in Basel-Stadt 25017 Personen oder 41,0% und in

*Tabelle 1: Geographische Verteilung der Beschäftigten in der chemischen Industrie der Schweiz*

Kanton	Beschäftigte	in %
Basel-Stadt	25 017	40,96
Basel-Land	6 175	10,11
Aargau	5 661	9,27
Wallis	5 096	8,34
Zürich	4 533	7,42
Bern	3 243	5,31
Genf	2 624	4,30
St. Gallen	1 249	2,04
Waadt	1 123	1,84
Graubünden	1 099	1,80
Freiburg	1 055	1,73
Solothurn	810	1,33
Luzern	746	1,22
Thurgau	722	1,18
Schaffhausen	668	1,09
Tessin	611	1,00
Schwyz	288	0,47
Zug	144	0,24
Uri	67	0,11
Appenzell A.-Rh.	47	0,08
Neuenburg	43	0,07
Glarus	33	0,05
Nidwalden	22	0,04
Appenzell I.-Rh.	-	-
Obwalden	-	-
<b>Total</b>	<b>61 076</b>	<b>100</b>

Basel-Land 6175 Personen oder 10,1% des Chemie-Personals beschäftigt. Erfasst man etwas über 90% der gesamten Beschäftigten, so befanden sie sich in 10 Kantonen, nämlich Basel-Stadt, Basel-Land, Aargau, Wallis, Zürich, Bern, Genf, St. Gallen, Waadt und Graubünden. Die restlichen 10% verteilen sich auf weitere 13 Kantone; in zwei Kantonen, Appenzell I.-Rh. und Obwalden, hat die chemische Industrie keine Beschäftigten. IC



Sorglos tief Luft holen:

**Mit Heimbach-Filtermedien ist's möglich**

Jetzt die Zukunft planen. In all unseren Lebensbereichen. Und speziell dort, wo die Weichen für eine bessere Zukunft gestellt werden – in den Bereichen Entstaubung, Flüssigkeitsreinigung und Produkt-Filtration.

Setzen Sie deshalb Filtermedien ein, die neben allen gesetzlichen Notwendigkeiten ein Plus an

Umweltschutz bieten; die durch technologisch richtiges Zusammenspielen von Verfahren, Medium und Anlage die Reinerhaltung von Luft und Wasser gewährleisten. Auf ganz unproblematische Art und Weise.

Heimbach bietet die Lösung aller Filtrationsprobleme.

**Heimbach - der Spezialist für Entstaubung, Flüssigkeitsreinigung und Produkt-Filtration**



Thomas J. Heimbach GmbH & Co., Postfach 566, 5160 Duren 1, Tel. (0 24 21) 802-247

**Interessenten-Abschnitt**

Wir möchten mehr über Problemlösungen in den Bereichen:

- Entstaubung  Flüssigkeitsreinigung
- Produkt-Filtration
- wissen und bitten um Zusendung des 16seitigen Filterbreviers
- den Besuch Ihres Fachberaters

Name \_\_\_\_\_  
 Abt. \_\_\_\_\_  
 Firma \_\_\_\_\_  
 Branche \_\_\_\_\_  
 Telefon \_\_\_\_\_  
 Straße \_\_\_\_\_  
 PLZ/Ort \_\_\_\_\_

**Interessenten-Abschnitt**

Wir möchten mehr über Problemlösungen in den Bereichen:

- Entstaubung  Flüssigkeitsreinigung
- Produkt-Filtration
- wissen und bitten um Zusendung des 16seitigen Filterbreviers
- den Besuch Ihres Fachberaters.

Name \_\_\_\_\_  
 Abt. \_\_\_\_\_  
 Firma \_\_\_\_\_  
 Branche \_\_\_\_\_  
 Telefon \_\_\_\_\_  
 Straße \_\_\_\_\_  
 PLZ/Ort \_\_\_\_\_

L 6/12

# 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. W. von Philipsborn, Zürich  
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  
Steinenbergstrasse 71  
CH-4532 Feldbrunnen, Tel. (065) 22 32 92

**Verlag, Abonnements, 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

Schweiz/Suisse/Switzerland sFr. 8.50  
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 9.-

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 Issue

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



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

## Übersichtsarbeiten Comptes rendus Review Articles

## Forschung Wissenschaft

Bourne J.R. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Kristallwachstumskinetik	47
Calzaferri G. Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie	241
Duke A.J. The significance of isomerism and complexity on the performance of triaryl phosphate plasticisers in PVC	457
Dütsch H.U. Ozonschicht und stratosphärisches Spurensystem Gefährdet der Mensch die Ozonschicht?	149
Fabian J. The Absorption Colour of Organic Azo Compounds	323
Hartmann A. Chemie in der Schweiz	425
von Krevelen D.W. Crystallinity of Polymers and the Means to Influence the Crystallization Process	279
Nitschmann H. Die Chemischen Institute der Universität Bern – Gestern und Heute	20
Pletscher A. Wirkung von Neuropsychopharmaka auf die neurohumorale Übertragung	113
Rickli E.E. Plasminogen and Plasmin as Key-Substances within the Fibrinolytic System	15
Scheffold R. Institut für Organische Chemie der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern	27
Schindler P.W. und P.H. Santschi Unsere Seen aus der Sicht des Chemikers – Probleme der Chemischen Limnologie	1
Schlunegger U.P. Massenspektrometrie organischer Verbindungen an der Universität Bern	9
Schnecko H. Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Vernetzung von Elastomeren	385
Schumacher E. Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Philosophisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern	25
Schumacher E. Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie	193
Tamm C. Wissenschaft Chemie – Einblick in die Zukunft	428
Ties H. Verbesserung der Selektivität von Reaktionen durch Anwendung höchster Drucke	79
Zahler P. Institut für Biochemie der Philosophisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern	29